BAND 124 OKTOBER 1951 HEFT 1

UNIVERSITY OF
LIBRARY
DEC 6 '51

# KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den

**KOLLOID-BEIHEFTEN**

Herausgegeben von

**LOTHAR HOCK**
MARBURG/LAHN

**F. HORST MÜLLER**
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

## INHALT

*Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz*

Janeschitz-Kriegl, H. (Graz), Optik des mizellaren Mischkörpers [Verallgemeinerung der Formdoppelbrechungstheorie] (mit 4 Abb.) 1

*Aus dem Ammoniaklaboratorium der B. A. S. F., Ludwigshafen/Rh.*

Schäfer, K., Zustandsdiagramm von Oberflächenfilmen wasserlöslicher Netzmittel (mit 8 Abb.) . . . . . 15

*Sheila Dhar Institut für Bodenkunde, Universität Allahabad, Allahabad/Indien*

Mitra, S. P., Der Einfluß des Wasserstoffions auf die Koagulation von Kolophoniumsolen durch Elektrolyte . . . . . 23

*Sheila Dhar Institut für Bodenkunde, Universität Allahabad, Allahabad/Indien*

Mitra, S. P., Ionenantagonismus bei der Koagulation von Harzsolen durch Mischungen verschieden valenter Elektrolyte . . . . . 26

*Chemisches Laboratorium der Universität Allahabad/Indien*

Tewari, S. N. und S. Ghosh, Untersuchungen über die Adsorption von Farbstoffen an hydratisiertem Chromoxyd und über dessen amphotere Natur . . . . . 31

*Aus dem Kolloid-Laboratorium der Osaka-Universität und dem Siomi-Forschungsinstitut für Physik und Chemie, Osaka/Japan*

Sata, N. und Y. Harisaki, Über die Wirkung von Ultraschallwellen auf die Emulsionspolymerisation von Vinylazetat [Mitteilung: Über die Wirkung von Ultraschallwellen auf die Kolloide (1)] (mit 1 Abb.) . . . . . 36

*Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln*

Jürgen-Lohmann, L., Teilchengröße und Grenzflächenerscheinungen in Emulsionen [I. Eine neue Emulgiervorrichtung. Abhängigkeit der Tröpfchenradien von den mechanischen Zerteilungsbedingungen] (mit 3 Abb.) . . . 41

**Wissenschaftliche Kurzberichte**

Auerbach, R. (Neumünster, Holstein), Über konzentrierte Gallerten (mit 3 Abb.) . . . 44

*Department of Mining, The University, Leeds, 2*

Banerji, B. K., Contact angle of water on paraffin wax . . . . . 45

**Berichtigung**

Umstätter, H. und R. Schwaben, Strukturmechanik rheonomer Systeme XVII [Quasiviskosität und Strukturviskosität] — Kolloid-Z. 122, 3 (1951) . . . . . 45

**Bücherbesprechungen** . . . . . 46

**Referate** . . . . . 48

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

## 2. Das „innere Feld" nach Clausius-Mosotti. Anschluß an die Wienersche Theorie

Wir bedienen uns des klassischen Ansatzes von Clausius-Mosotti zur Berechnung des „inneren Feldes"[6]).

$$\mathfrak{E}_0 = \mathfrak{E}^i + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}^i \qquad (2,1)$$

($\mathfrak{E}_0$ = „inneres Feld", $\mathfrak{E}^i$ = Feld, $\mathfrak{P}^i$ = Polarisation in der kontinuierlich gedachten Substanz außerhalb der Grenzkugel)

Die Erweiterungen obiger Theorie durch Debye und Onsager haben für uns keinen Wert, da unsere Einzelmizelle weder ein konstanter Dipol ist noch der Wärmebewegung ausgesetzt wird. Dafür müssen wir noch ein drittes Feld, nämlich das Feld $\mathfrak{E}^i$ in der Mizelle selbst einführen, die wir schon als Kontinuum ansprechen wollen. O. Wiener hat bereits diesen Schritt getan. Wir schließen uns mit einer für unsere Ziele angepaßten Schlußweise seiner Arbeit an.

Wir definieren zunächst folgendes elektrische Moment:

$$\mathfrak{M}^i = \frac{\mathfrak{P}^i - \mathfrak{P}^i_0}{\varepsilon_0} \qquad (2,2a)$$

und

$$\mathfrak{M}^i = \frac{\mathfrak{P}^i - \mathfrak{P}^i_0}{\varepsilon_0}. \qquad (2,2b)$$

Die Bedeutung obiger Symbole ergibt sich am leichtesten, wenn wir die Größen für den Fall der isotropen Mizelle (D.K. $\varepsilon_1$) explizit anschreiben: ($\varepsilon_0$ = DK. des Quellungsmittels)

Elektr. Polarisation im Mischkörper (DK. $\varepsilon_m$) bzw. in der Mizelle:

$$\mathfrak{P}^i = \frac{\varepsilon_m - 1}{4\pi}\mathfrak{E}^i$$

bzw.

$$\mathfrak{P}^i = \frac{\varepsilon_1 - 1}{4\pi}\mathfrak{E}^i.$$

Elektr. Polarisation im Mischkörper bzw. in der Mizelle, wenn dort statt $\varepsilon_m$ bzw. $\varepsilon_1$ die „Untergrunddielektrizitätskonstante" $\varepsilon_0$ wirksam wäre, ohne daß sich an den Eigenschaften des Feldes etwas geändert hätte:

$$\mathfrak{P}^i_0 = \frac{\varepsilon_0 - 1}{4\pi}\mathfrak{E}^i$$

bzw.

$$\mathfrak{P}^i_0 = \frac{\varepsilon_0 - 1}{4\pi}\mathfrak{E}^i.$$

Greifen wir den Fall (2,2b) heraus, so sieht man leicht ein, daß das elektrische Moment $\mathfrak{M}^i$ das Zusatzmoment pro Vol.-E. darstellt, das durch das Feld $\mathfrak{E}^i$ zufolge der anders gearteten dielektrischen Eigenschaften der Mizelle ($\varepsilon_1$) gegenüber der Umgebung ($\varepsilon_0$) erzeugt wird. Der Faktor $1/\varepsilon_0$ wird dadurch bedingt, daß wir jetzt alle Betrachtungen auf dem Untergrunddielektrikum mit $\varepsilon_0$ statt im Vakuum durchführen, weshalb alle Momente um obigen Faktor geschwächt werden. $\mathfrak{M}^i$ stellt das entsprechende Zusatzmoment des Mischkörpers dar. Wir haben (2,2) so allgemein formuliert, um eine Handhabe für die Rechnung mit anisotropen Mizellen zu gewinnen. Die Richtigkeit obigen Ansatzes ergibt sich u. a. daraus, daß für alle bekannten Grenzfälle (Wienersche Stäbchen — bzw. Lamellendoppelbrechung) oder alle leicht anders errechenbaren Grenzfälle (vgl. Abschn. 7) die richtigen Ergebnisse resultieren.

Bei der Annahme unseres Untergrunddielektrikums mit der DK. $\varepsilon_0$ bekommt der Clausius-Mosottische Ansatz zur Bestimmung des „inneren Feldes" $\mathfrak{E}_0$ folgende Gestalt:

$$\mathfrak{E}_0 = \mathfrak{E}^i + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{M}^i \qquad (2,3)$$

Wir denken uns demnach um die herausgegriffene Mizelle, obwohl sie selbst nicht Kugelgestalt hat, eine Grenzkugel gelegt, wobei wir außerhalb den kontinuierlich gedachten Mischkörper und innerhalb nur Quellungsflüssigkeit ins Kalkül ziehen. Auf die Willkür der kugelförmigen Berandung gehen wir jetzt nicht näher ein. Wir erwähnen nur, daß z. B. auch W. Kuhn den Ansatz (2,1) zur Berechnung der optischen Anisotropie des Kautschuks zugrunde legt, obwohl seine statistischen Fadenelemente keine Kugelgestalt haben[7]). Im 7. Abschnitt dieser Arbeit wollen wir nachträglich versuchen, die Grenzkugel durch ein sog. Abstandsellipsoid mit dem Achsenverhältnis der Mizelle selbst zu ersetzen. Wie wir ferner aus einer Abschätzung im 7. Abschnitt sehen werden, erhalten wir mit (2,3) bzw. dem im 7. Abschnitt angegebenen analogen Ausdruck für das Abstandsellipsoid dann die genauesten Ergebnisse, wenn der Quellungsgrad, d. h. der Reziprokwert des Volumsanteiles $\delta$ der Mizellen, ungefähr den Wert 2 hat.

Nun sei schließlich die Zielsetzung unseres Gedankenganges in der folgenden Formel ausgesprochen:

$$\mathfrak{M}^i = \delta\overline{\mathfrak{M}^i}. \qquad (2,4)$$

[6]) vgl. P. Debye, Die polare Molekel 3—10. (Leipzig 1929).

[7]) Kuhn, W. u. F. Grün, Kolloid-Z. **101**, 248 (1942).

66 19216
QD549
K92
V.124-125



Das Zusatzmoment pro Volumeinheit des Mischkörpers ist gleich der vektoriellen Summe der Zusatzmomente der einzelnen Mizellen. Die Mittelung erstreckt sich also über die Richtungsverteilung der Mizellen. Bei einer orientierten Faser ist natürlich auch der Mischkörper anisotrop. Legen wir deshalb das Feld $\mathfrak{E}^i$ parallel zu einer Hauptachse des makroskopischen Verschiebungsellipsoides (entsprechender Hauptbrechungsindex $n_\alpha = \sqrt{\varepsilon_\alpha}$), so erhalten wir nach (2,2a) und nach (2,3) : ($n_0 = \sqrt{\varepsilon_0}$)

$$\mathfrak{M}^i = \frac{n_\alpha^2 - n_0^2}{4\pi n_0^2}\,\mathfrak{E}^i = \frac{n_\alpha^2 - n_0^2}{4\pi n_0^2} \cdot \frac{3 n_0^2}{n_\alpha^2 + 2 n_0^2} \cdot \mathfrak{E}_0 .$$

Daraus nach dem Kürzen:

$$\frac{3}{4\pi}\,\frac{n_\alpha^2 - n_0^2}{n_\alpha^2 + 2 n_0^2} = \delta\overline{\mathfrak{M}^i} \qquad (2,5)$$

mit $|\mathfrak{E}_0| = 1$.

Dabei wurde $|\mathfrak{E}_0|$ der Bequemlichkeit halber gleich eins gesetzt. Die uns für die nächsten Abschnitte vorbehaltene Arbeit wird nun sein, den Wert für $\mathfrak{M}^i$ für eine Einzelmizelle bei Anlegen des äußeren Feldes $\mathfrak{E}_0 = 1$ zu berechnen und über die Lagenmannigfaltigkeit zu mitteln. Das „innere Feld" tritt daher in der Problemstellung der nächsten Abschnitte als äußeres Feld auf.

## 3. Der Momententensor

Dieser Tensor soll uns den Zusammenhang zwischen dem eben definierten Zusatzmoment $\mathfrak{M}^i$ und $\mathfrak{E}_0$ herstellen:

$$\overset{i}{M}_k = \sum_l S_{kl}\,\overset{0}{E}_l \quad \text{oder} \quad \mathfrak{M}^i = (S_{kl})\,\mathfrak{E}_0 . \qquad (3,1)$$

Die Matrix $(S_{kl})$ wird dabei eine Funktion der Mizellform, der DK. $\varepsilon_0$ des Quellungsmittels und des Dielektrizitätstensors der Mizellsubstanz sein.

Wir definieren zunächst das mizelleigene Achsenkreuz: die kristallographische b-Achse falle mit unserer x-Achse zusammen. Wir erhalten praktisch ein rechtwinkeliges Dreibein, wenn wir die y-Achse mit der Normalen auf $A_0$ und die z-Achse mit der Normalen auf $A_3$ identifizieren[8]). (3,1) sei auf dieses Achsenkreuz bezogen. Als allgemeinste Mizellform wählen wir das dreiachsige Ellipsoid. Es läßt sich leicht auf die uns interessierenden Grenzfälle des Blättchens bzw. der Stäbchen spezialisieren.

[8]) z. B. J. J. Hermans, P. H. Hermans, D. Vermaas, A. Weidinger, Rec. Trav. Pays-Bas, **65**, 427 (1946).

Nun hat Dirichlet für den Innenraum eines mit dem konstanten Moment $\mathfrak{A}$ belegten Ellipsoides folgendes Potential angegeben[9]):

$$\Phi_i = A\,\mathfrak{A}_x \cdot x + B\,\mathfrak{A}_y \cdot y + C\,\mathfrak{A}_z \cdot z . \qquad (3,2)$$

Dabei gilt:

$$A = 2\pi a b c \int_0^\infty \frac{d\lambda}{(a^2+\lambda)\,D(\lambda)}, \quad B = 2\pi a b c \int_0^\infty \frac{d\lambda}{(b^2+\lambda)\,D(\lambda)}, \qquad (3,3)$$

$$C = 2\pi a b c \int_0^\infty \frac{d\lambda}{(c^2+\lambda)\,D(\lambda)}$$

mit:

$$D(\lambda) = \sqrt{(a^2+\lambda)(b^2+\lambda)(c^2+\lambda)} . \qquad (3,4)$$

Es läßt sich leicht zeigen, daß stets gilt:

$$A + B + C = 4\pi . \qquad (3,5)$$

Wir können $\mathfrak{A}$ mit unserem $\mathfrak{M}^i$ identifizieren und erhalten dann für das von $\Phi_i$ erzeugte Zusatzfeld:

$$\mathfrak{E}^i - \mathfrak{E}_0 = -\begin{cases} A \cdot \overset{i}{M}_x \\ B \cdot \overset{i}{M}_y \\ C \cdot \overset{i}{M}_z \end{cases} \qquad (3,6)$$

Schreiben wir für $A = \overset{1}{\Omega}$, $B = \overset{2}{\Omega}$, $C = \overset{3}{\Omega}$, so können wir in Komponentenschreibweise schreiben:

$$\overset{i}{E}_k - \overset{0}{E}_k = -\overset{k}{\Omega}\,\overset{i}{M}_k . \qquad (3,7)$$

Wir haben in etwas ungebräuchlicher Weise bei den Größen $\overset{k}{\Omega}$ den oberen Index gewählt, da wir ausdrücken wollten, daß über k rechts nicht zu summieren ist.

Wir wenden Formel (2,2b) nun auf die anisotrope Materie an:

$$\mathfrak{M}^i = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\{\mathfrak{D}^i - \mathfrak{E}^i - \mathfrak{D}_0{}^i + \mathfrak{E}^i\} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}(\mathfrak{D}^i - \mathfrak{D}_0{}^i)$$

$$= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\{(\varepsilon_{ik})\,\mathfrak{E}^i - \varepsilon_0 \mathfrak{E}^i\} .$$

$(\varepsilon_{ik})$ sei die Matrix des Dielektrizitätstensors der Zellulosemizelle. In Komponenten:

$$\overset{i}{M}_k = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left\{\sum_l \varepsilon_{kl}\overset{i}{E}_l - \varepsilon_0 \overset{i}{E}_k\right\}. \qquad (3,8)$$

Und schließlich weiterhin mittels (3,7):

$$\overset{i}{E}_k = \overset{0}{E}_k - \frac{\overset{k}{\Omega}}{4\pi\varepsilon_0}\left\{\sum_l \varepsilon_{kl}\overset{i}{E}_l - \varepsilon_0 \overset{i}{E}_k\right\}. \qquad (3,9)$$

Da wir wissen, daß die eine Hauptachse des Dielektrizitätstensors mit der x-Achse unseres Koordinatensystems zusammenfällt, sieht unsere Matrix $(\varepsilon_{ik})$ folgendermaßen aus:

[9]) vgl. Abraham-Becker, Theorie der Elektrizität, 137 (Leipzig 1933).

$$(\varepsilon_{ik}) = \begin{bmatrix} \varepsilon_I & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ 0 & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_I, & 0 & , & 0 \\ 0, & \varepsilon_{II}\cos^2\psi + \varepsilon_{III}\sin^2\psi, & & (\varepsilon_{II} - \varepsilon_{III})\sin\psi\cos\psi \\ 0, & (\varepsilon_{II} - \varepsilon_{III})\sin\psi\cos\psi, & & \varepsilon_{II}\sin^2\psi + \varepsilon_{III}\cos^2\psi \end{bmatrix}. \qquad (3,10)$$

In der expliziten Form der rechten Seite erscheint der in Abschn. 1 angekündigte Winkel $\psi$. Wir benützen vorläufig zur Abkürzung die implizite Form links. Aus (3,9) und (3,10) folgt also zuerst einmal für die x-Komponente:

$$\overset{i}{E}_x = \overset{0}{E}_x - \frac{A}{4\pi}\frac{\varepsilon_I - \varepsilon_0}{\varepsilon_0}\overset{i}{E}_x,$$

daraus

$$\overset{i}{E}_x = \overset{0}{E}_x \frac{4\pi\varepsilon_0}{A\varepsilon_I + (4\pi - A)\varepsilon_0}.$$

Mit (3,8) in der Form:

$$\overset{i}{M}_x = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left\{\varepsilon_I \overset{i}{E}_x - \varepsilon_0 \overset{i}{E}_x\right\}$$

ergibt sich:

$$\overset{i}{M}_x = \frac{\varepsilon_I - \varepsilon_0}{(4\pi - A)\varepsilon_0 + A\varepsilon_I}\overset{0}{E}_x. \qquad (3,11)$$

Wir sehen also schon, daß die Matrix $(S_{kl})$ folgende Gestalt haben muß:

$$(S_{kl}) = \begin{pmatrix} S_I & 0 & 0 \\ 0 & S_{22} & S_{23} \\ 0 & S_{32} & S_{33} \end{pmatrix}. \qquad (3,12)$$

Dabei hat $S_I$ die einfache Form

$$S_I = \frac{\varepsilon_I - \varepsilon_0}{(4\pi - A)\varepsilon_0 + A\varepsilon_I}. \qquad (3,13)$$

Gl. (3,9) hat für die y- und für die z-Komponente folgendes Aussehen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{4\pi}\frac{(4\pi - B)\varepsilon_0 + B\varepsilon_{22}}{\varepsilon_0}\overset{i}{E}_y + \frac{B}{4\pi}\frac{\varepsilon_{23}}{\varepsilon_0}\overset{i}{E}_z &= \overset{0}{E}_y \\ \frac{C}{4\pi}\frac{\varepsilon_{23}}{\varepsilon_0}\overset{i}{E}_y + \frac{1}{4\pi}\frac{(4\pi - C)\varepsilon_0 + C\varepsilon_{33}}{\varepsilon_0}\overset{i}{E}_z &= \overset{0}{E}_z \end{aligned}\right\} \qquad (3,14)$$

Durch Umkehrung der Gleichungen ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} \overset{i}{E}_y &= \frac{1}{4\pi D}\frac{(4\pi - C)\varepsilon_0 + C\varepsilon_{33}}{\varepsilon_0}\overset{0}{E}_y - \frac{B}{4\pi D}\frac{\varepsilon_{23}}{\varepsilon_0}\overset{0}{E}_z \\ \overset{i}{E}_z &= -\frac{C}{4\pi D}\frac{\varepsilon_{23}}{\varepsilon_0}\overset{0}{E}_y + \frac{1}{4\pi D}\frac{(4\pi - B)\varepsilon_0 + B\varepsilon_{22}}{\varepsilon_0}\overset{0}{E}_z \end{aligned}\right\} \qquad (3,15)$$

Dabei stellt D die Abkürzung für die Determinante des Gleichungspaares (3,14) dar. Einfacher läßt sich (3,15) schreiben, wobei die $R_{ik}$ aus (3,15) abgelesen werden können:

$$\left.\begin{aligned} \overset{i}{E}_y &= R_{22}\overset{0}{E}_y + R_{23}\overset{0}{E}_z \\ \overset{i}{E}_z &= R_{32}\overset{0}{E}_y + R_{33}\overset{0}{E}_z. \end{aligned}\right\} \qquad (3,16)$$

Setzen wir diese Werte für $\overset{i}{E}_y$ und $\overset{i}{E}_z$ in (3,8) ein (nicht in (3,7), sonst unbestimmte Formen als Endresultate!), so erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} \overset{i}{M}_y &= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\{(\varepsilon_{22} - \varepsilon_0)R_{22} + \varepsilon_{23}R_{32}\}\overset{0}{E}_y + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\{(\varepsilon_{22} - \varepsilon_0)R_{23} + \varepsilon_{23}R_{33}\}\overset{0}{E}_z \\ \overset{i}{M}_z &= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\{\varepsilon_{23}R_{22} + (\varepsilon_{33} - \varepsilon_0)R_{32}\}\overset{0}{E}_y + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\{\varepsilon_{23}R_{23} + (\varepsilon_{33} - \varepsilon_0)R_{33}\}\overset{0}{E}_z \end{aligned}\right\} \qquad (3,17)$$

Das eigentliche Kernproblem der Verallgemeinerung der Wienerschen Theorie auf allgemeinste Ellipsoidgestalt ist damit gelöst. Die allgemeine Auswertung der Formeln (3,15) bis (3,17) wird nicht durchgeführt werden, da uns nur zwei Spezialfälle interessieren, nämlich die Stäbchenform und vor allem die Blättchenform der Mizellen. Dieses sind zwei Spezialfälle, bei denen eine bzw. zwei Dimensionen besonders ausgeprägt sind, so daß wir entsprechende Näherungen einführen können.

## 4. Berechnung des Momententensors für Stäbchen und Blättchen

Wir wollen die Koeffizienten $R_{ik}$ der Gl. (3,16) bei Behandlung des Stäbchenproblems mit $Z_{ik}$ und bei den Blättchen mit $P_{ik}$ bezeichnen. Wenn wir die Form der Mizellen spezialisieren wollen, dann müssen wir die Größen A, B, C speziell berechnen. Wir erhalten unter der Annahme von unendlich langen Zylindern bzw. unendlich ausgedehnten Blättchen: (vgl. Gl. (3,5)).

Zylinder:

$$A = 0,\ B = C = 2\pi$$

Platte:

$$A = C = 0,\ B = 4\pi. \qquad (4,1)$$

Man siehe hierzu die Wahl unseres Koordinatensystems und bedenke, daß die x-Achse Stäbchenachse, bzw. die y-Achse Blättchennormale ist.

Bevor wir aber diese speziellen Größen einsetzen, wollen wir uns ein Bild von der Güte dieser vorerst gewählten Näherung verschaffen, da wir es in Wirklichkeit doch nicht mit unendlichen Gebilden zu tun haben.

Zuerst die Stäbchen: Unter der Annahme der Rotationssymmetrie um die x-Achse ergibt die Integration der Gl. (3, 3a) unter Anwendung der Substitution $\lambda = \omega^2 (a^2 - b^2) - a^2$ folgenden Ausdruck:

$$A = \frac{4\pi(1-\varepsilon^2)}{\varepsilon^3}\left(-\varepsilon + \frac{1}{2}\ln\frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon}\right)$$

$$\text{mit } \varepsilon = \frac{\sqrt{a^2+b^2}}{a}.$$

Da bei genügender Länge des Stäbchens $a > b$ wird, so geht $\varepsilon$ sehr rasch gegen eins. Gilt z. B. $a = 10\,b$, so ist $\varepsilon = 0{,}995$. Wir können daher getrost folgende Näherung benützen:

$$A = 8\pi(1-\varepsilon)\left\{\frac{1}{2}\ln\frac{2}{1-\varepsilon} - 1\right\}.$$

Setzen wir $1 - \varepsilon = \xi$ und berechnen wir die numerischen Werte, so erhalten wir:

$$A = -16{,}33\,\xi - 12{,}56\,\xi\ln\xi.$$

Der Ausdruck $\xi \ln \xi$ widersetzt sich jeder Reihenentwicklung an der Stelle $\xi = 0$. Wir sind daher gezwungen, speziell für den Fall $a = 10\,b$ $\xi = 0{,}005$ einzusetzen, und erhalten:

$$A = 0{,}26.$$

Mit Hilfe der Beziehung (3,5) kann man leicht ermitteln, daß

$$B = C = \frac{4\pi - A}{2} = 6{,}15$$

ist. Also ist $B = C$ von dem in obiger Näherung (4,1) gebrauchten Wert $2\pi = 6{,}28$ nicht weit entfernt. Eine weitere Verfolgung des Fehlers kann unterlassen werden, da die störenden Enden der Stäbchen sowieso nicht Ellipsoidoberfläche besitzen. An den stark gekrümmten Enden langgestreckter Rotationsellipsoide tritt sicher die stärkste Abweichung von unserer Näherung der unendlich langen Stäbchen auf. Die Mizellen aber haben am Ende keine plötzliche starke Krümmung, sondern eine allmähliche Aufspaltung[10]). Wir sehen aus obiger Abschätzung, daß der Wert von A beim Achsenverhältnis 10 schon sehr klein ist, sein störender Einfluß ist aber in Wirklichkeit sicher noch kleiner, so daß wir die Annahme (4,1) für Stäbchen als eine sehr gute Näherung betrachten dürfen.

Nun die Blättchen: Da es sich um eine Abschätzung handelt, stellen wir uns folgenden Modellkörper vor: Es sei ein senkrecht auf die y-Achse abgeplattetes Rotationsellipsoid zu berechnen, so daß die Rotationsachse (y-Achse) die Normale auf die Blättchenebene darstellt. Mit $a = c$ erhalten wir nach (3, 3b)

$$B = \frac{4\pi a^2 b}{(a^2-b^2)^{3/2}} \int_{\sqrt{\frac{b^2}{a^2-b^2}}}^{\infty} \frac{d\omega}{\omega^2(\omega^2+1)},$$

wobei die Substitution $\lambda = \omega^2(a^2 - b^2) - b$ gewählt wurde. Setzen wir noch $\varphi = (\sqrt{a^2-b^2})/b$, so erhalten wir als Resultat der Integration:

$$B = 4\pi\frac{\varphi^2+1}{\varphi^2}\left\{1 + \frac{1}{\varphi}\operatorname{arc\,tg}\frac{1}{\varphi} - \frac{1}{\varphi}\frac{\pi}{2}\right\}.$$

Es sei nur bemerkt, daß hier ein ganz anderer Integrationsweg gewählt werden mußte, da beim abgeplatteten Ellipsoid die Rotationsachse die kurze Achse ist. Durch Reihenentwicklung ergibt sich:

$$B = 4\pi\left\{1 - \frac{\pi}{2}\frac{1}{\varphi} + \frac{2}{\varphi^2} - \dots\right\}.$$

Nennen wir das Achsenverhältnis $a/b = \Delta$ ($b$ = Rotationsachse), so sieht man, daß für $\Delta > 10$ sehr gut gilt: $\varphi = \Delta$. Wir erhalten so folgende Näherungsformeln:

$$B = 4\pi\left(1 - \frac{\pi}{2\Delta}\right)$$

und mit (3, 5)

$$A = C = \frac{\pi^2}{\Delta} \qquad \text{für} \quad \Delta > 10. \qquad (4,2)$$

Bei der Behandlung der Blättchen wollen wir am Schluß dieses Abschnittes mit Hilfe der Formel (4, 2) nachprüfen, wie sich der Fehler im Endergebnis auswirkt, den wir machen, wenn wir auch für die Blättchen den Ansatz (4, 1) anwenden. Dies soll vorläufig geschehen.

Unter Zugrundelegung von (4,1) ergibt sich für die Koeffizienten der Gleichung (3,16) nach einfachen Zwischenrechnungen:

$$Z_{ik} = \frac{2\varepsilon_0}{(\varepsilon_0+\varepsilon_{22})(\varepsilon_0+\varepsilon_{33}) - \varepsilon_{23}^2}\begin{pmatrix}\varepsilon_0+\varepsilon_{33}, & -\varepsilon_{23}\\ -\varepsilon_{23}, & \varepsilon_0+\varepsilon_{22}\end{pmatrix} \qquad (4,3)$$

bzw. für Blättchen:

$$P_{ik} = \begin{pmatrix}\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_{22}}, & -\frac{\varepsilon_{23}}{\varepsilon_{22}}\\ 0, & 1\end{pmatrix}. \qquad (4,4)$$

Die Werte für $Z_{11}$ und $P_{11}$ sind hier nicht angegeben, da wir schon in (3,11) das allgemeine Endergebnis besitzen. Wir erstreben die Ermittlung der übrigen Koeffizienten $S_{ik}$ und müssen daher die Werte $Z_{ik}$ bzw. $P_{ik}$ in die Koeffizienten der Gl. (3,17) einsetzen. Wir wollen die $S_{ik}$ in leicht verständlicher Weise dann $\zeta_{ik}$ bzw. $\pi_{ik}$ benennen. Nach einigen Zwischenrechnungen ergibt sich [siehe auch Gl. (3,10)]:

a) Stäbchen:

$$\zeta_{ik} = \begin{bmatrix}\frac{\varepsilon_I-\varepsilon_0}{4\pi\varepsilon_0}, & 0, & 0\\ 0, & \frac{1}{2\pi}\frac{\varepsilon_{II}\varepsilon_{III}+\varepsilon_0(\varepsilon_{II}-\varepsilon_{III})\cos 2\psi-\varepsilon_0^2}{\varepsilon_{II}\varepsilon_{III}+\varepsilon_0(\varepsilon_{II}+\varepsilon_{III})+\varepsilon_0^2}, & \frac{1}{2\pi}\frac{\varepsilon_0(\varepsilon_{II}-\varepsilon_{III})\sin 2\psi}{\varepsilon_{II}\varepsilon_{III}+\varepsilon_0(\varepsilon_{II}+\varepsilon_{III})+\varepsilon_0^2}\\ 0, & \frac{1}{2\pi}\frac{\varepsilon_0(\varepsilon_{II}-\varepsilon_{III})\sin 2\psi}{\varepsilon_{II}\varepsilon_{III}+\varepsilon_0(\varepsilon_{II}+\varepsilon_{III})+\varepsilon_0^2}, & \frac{1}{2\pi}\frac{\varepsilon_{II}\varepsilon_{III}-\varepsilon_0(\varepsilon_{II}-\varepsilon_{III})\cos 2\psi-\varepsilon_0^2}{\varepsilon_{II}\varepsilon_{III}+\varepsilon_0(\varepsilon_{II}+\varepsilon_{III})+\varepsilon_0^2}\end{bmatrix} \qquad (4,5)$$

[10]) Hermans, P. H., J. Polymer Sci. 4, 145 (1949).

b) Blättchen:

$$\pi_{ik}=\begin{bmatrix} \frac{\varepsilon_I-\varepsilon_0}{4\pi\varepsilon_0}, & 0 & , & 0 \\ 0 & , \frac{1}{4\pi}\frac{-\varepsilon_0^2+\varepsilon_0(\varepsilon_{II}\cos^2\psi+\varepsilon_{III}\sin^2\psi)}{\varepsilon_0(\varepsilon_{II}\cos^2\psi+\varepsilon_{III}\sin^2\psi)}, & \frac{1}{4\pi}\frac{(\varepsilon_{II}-\varepsilon_{III})\sin\psi\cos\psi}{\varepsilon_{II}\cos^2\psi+\varepsilon_{III}\sin^2\psi} \\ 0 & , \frac{1}{4\pi}\frac{(\varepsilon_{II}-\varepsilon_{III})\sin\psi\cos\psi}{\varepsilon_{II}\cos\psi+\varepsilon_{III}\sin^2\psi} & , \frac{1}{4\pi}\frac{\varepsilon_{II}\varepsilon_{III}-\varepsilon_0(\varepsilon_{II}\cos^2\psi+\varepsilon_{III}\sin^2\psi)}{\varepsilon_0(\varepsilon_{II}\cos^2\psi+\varepsilon_{III}\sin^2\psi)} \end{bmatrix} \quad (4,6)$$

Die Beziehung (3, 1) gestattet uns nun nach der in (4, 5) und (4, 6) gegebenen Berechnung der Koeffizienten der Matrix $(S_{ik})$ stets die Angabe des inneren Zusatzmomentes, wenn die Richtung des Feldes gegeben ist. Das heißt aber umgekehrt auch, daß bei festem Feld mit der Angabe der Lage der Mizelle gegen dieses Feld der Betrag gegeben ist, den die Mizelle pro Vol.-Einh. ihres Inneren zum gesamten Zusatzmoment eines mizellaren Mischkörpers beiträgt.

Nun soll hier noch die Behauptung verifiziert werden, die im ersten Abschnitt gemacht wurde, daß der Winkel $\Phi$ der Hauptmomentenachsen gegen y- bzw. z-Achse beim Stäbchen gleich $\psi$ ist und beim Blättchen von $\psi$ abweicht. Wir sprechen in bequemer Sprechweise von Hauptpolarisierbarkeiten, wenn wir die Hauptzusatzmomente meinen. Im fünften Abschnitt werden wir nachträglich die Berechtigung hiezu beibringen. Zuerst wieder die Stäbchen:

Die Hauptpolarisierbarkeiten und der Winkel $\Phi$ mögen hiefür so geschrieben werden: $\zeta_I$, $\zeta_{II}$, $\zeta_{III}$, $\Phi_\zeta$. Dann hat der Momententensor folgende Gestalt:

$$\zeta_{ik}=\begin{bmatrix} \zeta_I, & 0 & , & 0 \\ 0 & , \zeta_{II}\cos^2\Phi_\zeta+\zeta_{III}\sin^2\Phi_\zeta & , & (\zeta_{II}-\zeta_{III})\sin\Phi_\zeta\cos\Phi_\zeta \\ 0 & , (\zeta_{II}-\zeta_{III})\sin\Phi_\zeta\cos\Phi_\zeta & , & \zeta_{II}\sin^2\Phi_\zeta+\zeta_{III}\cos^2\Phi_\zeta \end{bmatrix}. \quad (4,7)$$

Zieht man hier das Glied $\zeta_{33}$ vom Glied $\zeta_{22}$ ab, so erhält man die linke Seite der nachfolgenden Gleichung: Die rechte Seite ergibt sich, wenn wir dieselbe Operation mit der Matrix (4, 5) durchführen. Wir erhalten also:

$$(\zeta_{II}-\zeta_{III})\cos 2\Phi_\zeta=\cos 2\psi\,\frac{1}{\pi}\,\frac{\varepsilon_0(\varepsilon_{II}-\varepsilon_{III})}{\varepsilon_{II}\varepsilon_{III}+\varepsilon_0(\varepsilon_{II}+\varepsilon_{III})+\varepsilon_0^2}$$

Durch Vergleich der Glieder $\zeta_{23}=\zeta_{32}$ in denselben beiden Matrizen folgt die zweite Gleichung:

$$(\zeta_{II}-\zeta_{III})\sin 2\Phi_\zeta=\sin 2\psi\,\frac{1}{\pi}\,\frac{\varepsilon_0(\varepsilon_{II}-\varepsilon_{III})}{\varepsilon_{II}\varepsilon_{III}+\varepsilon_0(\varepsilon_{II}+\varepsilon_{III})+\varepsilon_0^2}$$

Durch Division erhält man daraus:

$$\operatorname{tg} 2\Phi_\zeta=\operatorname{tg} 2\psi.$$

Da $|\Phi|$ und $|\psi|$ kleiner als $\pi/2$ bleiben, gilt:

$$\Phi_\zeta=\psi.$$

w. z. b. w.

Die Gleichungen oben werden also mit dieser Kenntnis:

$$\zeta_{II}-\zeta_{III}=\frac{1}{\pi}\,\frac{\varepsilon_0(\varepsilon_{II}-\varepsilon_{III})}{\varepsilon_{II}\varepsilon_{III}+\varepsilon_0(\varepsilon_{II}+\varepsilon_{III})+\varepsilon_0^2}.$$

Durch Addition von $\zeta_{22}$ und $\zeta_{33}$ in beiden Matrizen (4, 5) und (4, 7) ergibt sich die zweite Gleichung zu dieser:

$$\zeta_{II}+\zeta_{III}=\frac{1}{\pi}\,\frac{\varepsilon_{II}\varepsilon_{III}-\varepsilon_0^2}{\varepsilon_{II}\varepsilon_{III}+\varepsilon_0(\varepsilon_{II}+\varepsilon_{III})+\varepsilon_0^2}.$$

Durch Addition bzw. Subtraktion erhält man daraus leicht die Hauptpolarisierbarkeiten $\zeta_{II}$ und $\zeta_{III}$. Damit ist der Stäbchenfall besprochen.

Nun die Blättchen: Wir wählen analog hier die Bezeichnungen: $\pi_I$, $\pi_{II}$, $\pi_{III}$, $\Phi_\pi$. Auch hier könnten wir eine zu (4, 7) analoge Matrix anschreiben. Subtrahieren wir in dieser und in der Matrix (4, 6) die Glieder $\pi_{33}$ von den $\pi_{22}$, so erhalten wir die folgende erste Gleichung, durch Vergleich der Glieder $\pi_{23}$ die zweite Gleichung:

$$\left.\begin{aligned}(\pi_{II}-\pi_{III})\cos 2\Phi_\pi&=\frac{1}{4\pi}\,\frac{2\varepsilon_0(\varepsilon_{II}\cos^2\psi+\varepsilon_{III}\sin^2\psi)-\varepsilon_{II}\varepsilon_{III}-\varepsilon_0^2}{\varepsilon_0(\varepsilon_{II}\cos^2\psi+\varepsilon_{III}\sin^2\psi)}\\(\pi_{II}-\pi_{III})\sin 2\Phi_\pi&=\frac{1}{4\pi}\,\frac{2\varepsilon_0(\varepsilon_{II}-\varepsilon_{III})\sin\psi\cos\psi}{\varepsilon_{II}\cos^2\psi+\varepsilon_{III}\sin^2\psi}\end{aligned}\right\} \quad (4,8)$$

Durch Quadrieren und Addieren folgt:

$$\left.\begin{aligned}\pi_{II}-\pi_{III}&=\frac{1}{4\pi}\,\frac{+\sqrt{(\varepsilon_{II}\varepsilon_{III}+\varepsilon_0^2)^2+4\{\varepsilon_0^2[\varepsilon_{II}^2\cos^2\psi+\varepsilon_{III}^2\sin^2\psi]-\varepsilon_0(\varepsilon_{II}\varepsilon_{III}+\varepsilon_0^2)[\varepsilon_{II}\cos^2\psi+\varepsilon_{III}\sin^2\psi]\}}}{\varepsilon_0(\varepsilon_{II}\cos^2\psi+\varepsilon_{III}\sin^2\psi)}\\ \text{Durch Addieren von } \pi_{22}\text{ und }\pi_{33}\text{ erhält man:}&\\ \pi_{II}+\pi_{III}&=\frac{1}{4\pi}\,\frac{\varepsilon_{II}\varepsilon_{III}-\varepsilon_0^2}{\varepsilon_0(\varepsilon_{II}\cos^2\psi+\varepsilon_{III}\sin^2\psi}\end{aligned}\right\} \quad (4,9)$$

Daß bei obiger Wurzel das Pluszeichen gilt, ergibt sich, wenn man den Spezialfall $\psi = 0$ ausrechnet. Unter Annahme des positiven Zeichens ergeben sich nämlich dieselben Resultate wie bei direkter Berechnung aus der auf $\psi = 0$ spezialisierten Matrix (4, 6). Man muß dabei bedenken, daß mit $\psi$ auch $\Phi$ gleich null wird. Aus (4, 9) ließe sich leicht $\pi_{II}$ und $\pi_{III}$ berechnen. Sie sind komplizierte Funktionen von $\varepsilon_I$, $\varepsilon_{II}$, $\varepsilon_{III}$, $\psi$ und $\varepsilon_0$.

Wenn man die erste Gleichung (4, 9) in die zweite Gleichung (4, 8) einsetzt, so sieht man, daß im allgemeinen $\Phi_\pi \neq \psi$ gilt.

Bevor wir diesen Abschnitt beschließen, soll hier noch $P_{ik}$ und vor allem $\pi_{ik}$ für den Fall angegeben werden, daß wir für die Blättchen nicht die Annahme (4, 1) zu Grunde legen, sondern die Gl. (4, 2) benützen. Es ergibt sich dann für den Reziprokwert der Determinante von (3, 14)

$$\frac{1}{D} = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_{22}}\left\{1 - \frac{\pi}{4}\left(\frac{2\,\varepsilon_0}{\varepsilon_{22}} - 3 + \frac{\varepsilon_{33}}{\varepsilon_0} - \frac{{\varepsilon_{23}}^2}{\varepsilon_0\,\varepsilon_{22}}\right)\frac{1}{\Delta}\right\} \qquad (4, 10)$$

und für die Koeffizienten $P_{ik}$:

$$\left.\begin{aligned}
{P_{22}}^* &= \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_{22}} + \frac{\pi}{4}\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_{22}}\left[2 - \frac{2\,\varepsilon_0}{\varepsilon_{22}} + \frac{{\varepsilon_{23}}^2}{\varepsilon_0\,\varepsilon_{22}}\right]\frac{1}{\Delta}\\
{P_{33}}^* &= 1 + \frac{\pi}{4}\left[1 - \frac{\varepsilon_{33}}{\varepsilon_0} + \frac{{\varepsilon_{23}}^2}{\varepsilon_0\,\varepsilon_{22}}\right]\frac{1}{\Delta}\\
{P_{23}}^* &= -\frac{\varepsilon_{23}}{\varepsilon_{22}} - \frac{\pi}{4}\frac{\varepsilon_{23}}{\varepsilon_{22}}\left[1 - \frac{2\,\varepsilon_0}{\varepsilon_{22}} - \frac{\varepsilon_{33}}{\varepsilon_0} + \frac{{\varepsilon_{23}}^2}{\varepsilon_0\,\varepsilon_{22}}\right]\frac{1}{\Delta}\\
{P_{32}}^* &= -\frac{\pi}{4}\frac{\varepsilon_{23}}{\varepsilon_{22}}\frac{1}{\Delta}
\end{aligned}\right\} \qquad (4, 11)$$

Wir erhalten demnach für die Diagonalglieder der Matrix (4, 6) folgende Werte:

$$\left.\begin{aligned}
{\pi_{11}}^* &= \pi_{11} - \frac{1}{\Delta}\,\pi^2\,{\pi_{11}}^2\\
{\pi_{22}}^* &= \pi_{22} + \frac{1}{\Delta}\frac{\pi}{4}\pi_{22}\frac{2\,\varepsilon_0(\varepsilon_{22} - \varepsilon_0) + {\varepsilon_{23}}^2(1 - \varepsilon_0\,\varepsilon_{22})}{\varepsilon_0\,\varepsilon_{22}}\\
{\pi_{33}}^* &= \pi_{33} + \frac{1}{\Delta}\left[\frac{\pi}{4}\pi_{33}\frac{\varepsilon_{22}(\varepsilon_0 - \varepsilon_{33}) + {\varepsilon_{23}}^2}{\varepsilon_0\,\varepsilon_{22}} + \frac{1}{8}\frac{{\varepsilon_{23}}^2}{{\varepsilon_{22}}^2}\right]
\end{aligned}\right\} \qquad (4, 12)$$

Da wir keine großen Anisotropien in der Zellulosemizelle erwarten, kann man ruhig sagen, daß

$${\varepsilon_{23}}^2 = (\varepsilon_{II} - \varepsilon_{III})^2 \sin^2\psi \cos^2\psi$$

ein sehr kleiner Wert ist. Deshalb können wir alle Glieder mit ${\varepsilon_{23}}^2$ und speziell das Glied $1/8\ {\varepsilon_{23}}^2/{\varepsilon_{22}}^2$ in der dritten Gleichung ruhig außer Acht lassen. Dann ergibt sich folgende Zusammenfassung des Resultates:

Die Näherung (4, 1) bzw. (4, 6) ist im allgemeinen gleich gut, ob wir $\pi_{11}$, $\pi_{22}$ oder $\pi_{33}$ betrachten. Denn wir können (4, 12) so schreiben:

$$\left.\begin{aligned}
{\pi_{11}}^* &= \pi_{11}\left\{1 + \frac{1}{\Delta}\frac{\pi}{4}\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_I}{\varepsilon_0}\right\}\\
{\pi_{22}}^* &= \pi_{22}\left\{1 - \frac{1}{\Delta}\frac{\pi}{4}\frac{2\,(\varepsilon_0 - \varepsilon_{22})}{\varepsilon_{22}}\right\}\\
{\pi_{33}}^* &= \pi_{33}\left\{1 + \frac{1}{\Delta}\frac{\pi}{4}\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{33}}{\varepsilon_0}\right\}
\end{aligned}\right\} \qquad (4, 13)$$

In der ersten Gleichung (4, 13) haben wir ein $\pi_{11} = (\varepsilon_I - \varepsilon_0)/(4\,\pi\,\varepsilon_0)$ explizit verwertet. Außerdem ließen wir uns von dem Gedanken leiten, daß wir ein Quellungsmittel benützen wollen, dessen Brechungsindex größer ist als der mittlere Brechungsindex der Zellulose. Man sieht für diesen Fall gleich, daß die Näherung von $\pi_{22}$ noch die schwächste ist. Nehmen wir an, daß die Abweichungen von (4, 6) vernachlässigbar seien, dann können wir mit gutem Gewissen annehmen, daß die Abweichungen an den Enden reeller Mizellen, die durch Aufspaltung gekennzeichnet sind, ebenso vernachlässigbar sind. Damit ist die Diskussion des Momententensors abgeschlossen.

## 5. Der Suszeptibilitätstensor

Wir betrachten nun einen glasartigen Körper, der in seinem Feinbau derartig kristallisiert gedacht sei, daß sich die kristallographischen Richtungen, die an jedem Punkt des Körpers vorhanden sind, stetig beim Fortschreiten durch den Körper ändern. Wir schreiben einem aus Wasser getrockneten Hermans-Faden annähernd eine derartige Bauweise zu (siehe erster Abschnitt). Wurde der Faden vor dem Trocknen keiner Dehnung oder Quetschung unterworfen, so müssen alle kristallographischen Richtungen gleich oft vorkommen, so daß das makroskopische Aussehen tatsächlich einem isotropen Glas entspricht. Wichtig ist, daß wir keine Hohlräume annehmen, die beim gedehnten Faden zu Formdoppelbrechung Anlaß geben würden. Tatsächlich hat P. H. Hermans[11]) experimentell gezeigt, daß z. B. erst bei etwa 15% Wassergehalt die Formdoppelbrechung der Zellulose gegen Wasser bemerkbar wird. Also können die viel kleineren und ganz anders gearteten Hohlräume in den glastrockenen Fäden ruhig vernachlässigt werden (vgl. ihre große Dichte[12]).

In diesem Falle des glasartig trockenen Fadens wollen wir den Suszeptibilitätstensor berechnen. Dieser Tensor entartet bekanntlich bei isotropen Medien in einen Skalar, die Suszeptibilität. Der Suszeptibilitätstensor verknüpft das elektrische Feld mit der erzeugten Polarisation, die nicht mit der Polarisierbarkeit eines Einzelmoleküles verwechselt werden darf. Letztere enthält nämlich auch den Formeinfluß des Moleküls, ist also mit unserem Zusatzmoment vergleichbar, das allerdings pro Vol.-Einh. des Teilcheninneren definiert ist und sich außerdem nicht auf die Gesamtelektrizität, sondern auf die Zusatzelektrizität bezieht. Die hier benützte Polarisation hingegen ist das elektrische Moment pro Vol.-Einh. des glastrockenen Fadens bei Anlegen des in der Materie herrschenden Feldes $\mathfrak{E}$. Wir haben hier praktisch den einfachen Fall

[11]) Hermans, P. H., Contribution to the Physics of Cellulose Fibres, 121 (Amsterdam 1946).

[12]) Hermans, P. H., a. a. O. 211.

$\mathfrak{E}^i = \mathfrak{E}^j$ vor uns, wenn $\mathfrak{E}^i$ das Feld in der Mizelle ist. Jeder Formeinfluß der Teilchen wird also hier bewußt vernachlässigt.

Wir greifen einen Punkt heraus. In Richtung der Hauptachsen des Dielektrizitätstensors haben wir die Hauptsuszeptibilitäten:

$$\alpha_I = \frac{\varepsilon_I - 1}{4\pi}, \quad \alpha_{II} = \frac{\varepsilon_{II} - 1}{4\pi}, \quad \alpha_{III} = \frac{\varepsilon_{III} - 1}{4\pi}. \quad (5, 1)$$

In dem in Abschn. 3 definierten kristallographisch orientierten Achsenkreuz hat die Matrix des Suszeptibilitätstensors natürlich folgende Gestalt:

$$(\alpha_{ik}) = \begin{bmatrix} \alpha_I, & 0 & , & 0 \\ 0, & \alpha_{II}\cos^2\psi + \alpha_{III}\sin^2\psi, & & (\alpha_{II} - \alpha_{III})\sin\psi\cos\psi \\ 0, & (\alpha_{II} - \alpha_{III})\sin\psi\cos\psi, & & \alpha_{II}\sin^2\psi + \alpha_{III}\cos^2\psi \end{bmatrix}. \quad (5, 2)$$

Wir erhalten, wenn wir (5, 1) in (5, 2) einsetzen:

$$(\alpha_{ik}) = \begin{bmatrix} \frac{\varepsilon_I - 1}{4\pi}, & 0 & , & 0 \\ 0 & , \frac{1}{4\pi}\{\varepsilon_{II}\cos^2\psi + \varepsilon_{III}\sin^2\psi - 1\}, & & \frac{1}{4\pi}(\varepsilon_{II} - \varepsilon_{III})\sin\psi\cos\psi \\ 0 & , \frac{1}{4\pi}(\varepsilon_{II} - \varepsilon_{III})\sin\psi\cos\psi & , & \frac{1}{4\pi}\{\varepsilon_{II}\sin^2\psi + \varepsilon_{III}\cos^2\psi - 1\} \end{bmatrix}. \quad (5, 3)$$

Dieser Tensor ist hier im mizelleneigenen Achsenkreuz natürlich eine Konstante. Er verbindet, wie oben gesagt wurde, die Vektoren $\mathfrak{P}^j$ und $\mathfrak{E}^j$ durch die Beziehung:

$$\overset{j}{P}_k = \sum_l \alpha_{kl} \overset{j}{E}_l. \quad (5, 4)$$

Vorerst betrachten wir den makroskopischen Hermansfaden. Im höher orientierten Zustand enthält er ein dreiachsiges Indexellipsoid. Da wir experimentell stets die drei Hauptbrechungsindizes $n_\xi$, $n_\eta$, $n_\zeta$ des Fadens bestimmen, so brauchen wir nur die Feldrichtungen $\mathfrak{E}^j$ in eine der drei Hauptachsenrichtungen zu legen. Nehmen wir aber aus dem Fadeninneren einen genügend kleinen Bereich heraus, so wird $\hat{\mathfrak{E}}^j = \mathfrak{e}$ nicht mehr konstant und parallel zu der gewählten Hauptachsenrichtung sein, sondern eine mehrfach gekrümmte Feldlinie besitzen, da die Richtung des Achsenkreuzes von $(\alpha_{ik})$ statistisch schwankt. In kleinen Bereichen gilt also stets

$$\mathfrak{e} = \mathfrak{e}_\parallel + \mathfrak{e}_\perp. \quad (5, 5)$$

Daraus folgt aber für einen solchen Bereich:

$$\mathfrak{p} = (\beta_{kl})\,\mathfrak{e}_\parallel + (\beta_{kl})\,\mathfrak{e}_\perp. \quad (5, 6)$$

Dabei ist $\beta_{kl} = \sum_i \sum_j a_{ki}\, a_{lj}\, \alpha_{ij}$, wenn die $a_{kr}$ die Richtungskosinus sind, die zwischen dem makroskopischen Achsenkreuz $(\xi, \eta, \zeta)$ des Indexellipsoides der Faser und dem mizelleigenen Achsenkreuz in dem betrachteten Punkt bestehen.

Bilden wir den Mittelwert über einen genügend großen Bereich der gesamten Mizell-Lagenmannigfaltigkeit, was ausführlich im nächsten Abschnitt geschehen soll, so erhalten wir:

$$\overline{p_k} = \overline{\sum_l \beta_{kl}\, e_l^{\parallel}} + \overline{\sum_l \beta_{kl}\, e_l^{\perp}}. \quad (5, 7)$$

In (5, 7) verschwindet der zweite Term auf jeden Fall durch bloße Symmetrieüberlegung. Der erste Term hingegen kann ohne Risiko so behandelt werden, als ob $|\mathfrak{e}|$ unabhängig von der Lage der einzelnen Mizelle wäre, da wir ein statistisches Gefüge vor uns haben. Diese Argumentation wird noch durch den Umstand begünstigt, daß wir es nur mit der Parallelkomponente der Feldstärke zu tun haben, also nur Schwankungen des Absolutbetrages in kleinem Ausmaße in Betracht kommen. Wir können somit über jeden Faktor des 1. Termes getrennt mitteln und erhalten:

$$\overline{p_k} = \sum_l \overline{\beta_{kl}\, e_l^{\parallel}} \qquad \text{oder} \qquad \overset{j}{P}_k = \sum_l \overline{\beta_{kl}}\, \overset{j}{E}_l. \quad (5, 8)$$

Die Mittelwertbildung über $(\beta_{kl})$ soll im sechsten Abschnitt an Hand der experimentell ermittelten Röntgenorientierung der Netzebenen diskutiert werden.

Der oben entwickelten Methode steht die häufig auch für den glastrockenen Faden angewendete Methode der Verwendung von Polarisierbarkeiten gegenüber, wobei sicherlich auch an Suszeptibilitätsbetrachtungen gedacht wurde. Allerdings müßte für die verwendeten sog. Hauptpolarisierbarkeiten der Wert $\alpha_l = (\varepsilon_l - 1)/(\varepsilon_l + 2)$ eingesetzt werden. Anders könnte eine Relation zu den dielektrischen Eigenschaften der Mizelle nicht hergestellt werden. Da im Nenner das Quadrat des Brechungsindex noch um zwei vermehrt wird, kann man den Nenner bei den kleinen optischen Anisotropien als konstant betrachten. Die Gleichungen

der so formulierten Theorie unterscheiden sich also nur durch einen praktisch konstanten Faktor von unseren. Beim Vergleich mit Formel (6, 11) einerseits und (5, 1) andererseits sieht man, daß sich dieser Faktor im Falle des glasartig trockenen Fadens herauskürzt.

Diese Betrachtung ist zum Verständnis des gequollenen Mischkörpers dennoch nötig, wo wir tatsächlich Teilchen in einem Untergrundsdielektrikum annehmen dürfen. So wird auch nochmals klar, warum wir unser Zusatzmoment mit den Polarisierbarkeiten verglichen haben. Wir werden im folgenden sehen, daß unsere auf der Basis des Clausius-Mosottischen inneren Feldes ermittelte Theorie der Formdoppelbrechung offenkundig bei kleinen Quellungsgraden ihre Gültigkeit verliert. Die Theorie wird nämlich den Unsinn fordern, daß der größte kombinierte Doppelbrechungseffekt bei Quellungsgrad 1 sein muß, wo bereits in Wirklichkeit wegen des nicht mehr vorhandenen Quellungsmittels und der kompakten Lage der Mizellen der Formdoppelbrechungsanteil gleich Null ist. Aus diesem letzten Umstand sieht man nochmals besonders deutlich, daß es von unserem Standpunkt aus nicht zulässig ist, bei einem glastrockenen Faden ($q = 1$) von Polarisierbarkeiten zu sprechen, da der Nenner in $\alpha_l = (\varepsilon_l - 1)/(\varepsilon_l + 2)$ aus dem Clausius-Mosotti-Ansatz stammt, der nur bei verdünnten Systemen Berechtigung hat.

## 6. Berücksichtigung der Lagenmannigfaltigkeit der Mizellen

Wir wählen für den Momententensor wieder den Buchstaben $S_{ik}$, damit offen bleibe, ob wir an Stäbchen oder Blättchen denken. In Formel (3, 1) $\overset{i}{M}_k = \sum_l S_{kl} \overset{0}{E}_l$ haben wir den Zusammenhang zwischen Richtung und Größe des Feldes $\mathfrak{E}_0$ und dem Zusatzmoment im mizelleigenen Achsenkreuz ausgedrückt. Wollen wir diesen Zusammenhang aber in Koordinaten ausdrücken, die zum Achsenkreuz $(\xi, \eta, \zeta)$ der höher orientierten Faser gehören, so erhalten wir:

$$\overset{i}{M}_k = a_{kr}\, a_{ls}\, S_{rs}\, \overset{0}{E}_l. \qquad (6, 1)$$

Dabei ist hier nach allgemeinem Gebrauch über alle doppelten Indizes zu summieren. Die Matrix der $(a_{kl})$ ist jene der Richtungskosinus vom Achsenkreuz $(\xi, \eta, \zeta)$ zum mizelleigenen Achsenkreuz. In (6, 1) haben wir also das Zusatzmoment einer bestimmten, durch die $(a_{kl})$ in ihrer Richtung festgelegten Mizelle vor uns. Gehen wir nun einen Schritt weiter und wollen wir dieses Zusatzmoment im Mittel aus verschiedensten Mizellenrichtungen erhalten, wobei $\mathfrak{E}_0$ konstant bleibe, so erhalten wir, da $(S_{kl})$ eine Konstante ist:

$$\overline{\overset{i}{M}_k} = \overline{a_{kr}\, a_{ls}}\, S_{rs}\, \overset{0}{E}_l. \qquad (6, 2)$$

Wollen wir nun schließlich nicht das Zusatzmoment pro Vol.-Einh. des Mizellinneren sondern pro Vol.-Einh. des Mischkörpers, so erhalten wir, wenn $\delta$ der Volumenanteil der Mizellen im Gesamtvolumen des gequollenen Körpers ist:

$$Q_k = \delta\, \overline{a_{kr}\, a_{ls}}\, S_{rs}\, \overset{0}{E}_l. \qquad (6, 3)$$

Man könnte einwenden, daß diese Argumentation nur so lange korrekt sei, solange die Mizellen alle gleich groß sind. Wir könnten aber hier jeweils die Mizellen gleicher Größe zusammenfassen. Für jede dieser Mizellgattungen gilt dann (6, 3) streng, wenn nur jede Gruppe die gesamte Lagenmannigfaltigkeit enthält. Unter dieser Annahme gilt (6, 3) dann auch für die Summe, da $\delta_1 + \delta_2 + \ldots + \delta_n = \delta$ ist, wenn $\delta_\lambda$ der Volumensanteil der $\lambda$-ten Mizellgattung ist.

Wir können (6, 3) nicht in voller Allgemeinheit diskutieren. Wir legen das Feld $\mathfrak{E}_0$ daher jeweils parallel zu einer der drei Hauptachsen des Verschiebungsellipsoides der Faser, wobei ein für alle Mal die $\xi$-Achse in die Dehnungsrichtung falle und die $\eta$-Achse die Normale auf die Walzebene darstelle. Die Richtung von $\mathfrak{E}_0$ charakterisieren wir durch den Index $\alpha$, wobei $\alpha$ nacheinander $\xi$, $\eta$ bzw. $\zeta$ ersetze. Schließlich nehmen wir den Absolutbetrag von $\mathfrak{E}_0$ gleich eins an und erhalten so aus (6, 3) folgende Formel (der Index k ist der laufende Index des Vektors $\overset{\alpha}{Q}_k$):

$$\overset{\alpha}{Q}_k = \delta\, \overline{a_{kr}\, a_{\alpha s}}\, S_{rs}. \qquad (6, 4)$$

Hier ist nur mehr über r und s zu summieren, da $\overset{\alpha}{\mathfrak{E}}_0$ nur eine einzige von null verschiedene Komponente besitzt.

Dieser dem gequollenen Faden zugedachten Formel muß noch die Formel für den kompakten, glasartig getrockneten Faden hinzugefügt werden, die in leicht verständlicher Weise lautet:

$$\overset{\alpha}{P}_k = \overline{a_{kr}\, a_{\alpha s}}\, a_{rs}. \qquad (6, 5)$$

Hier tritt natürlich kein $\delta$ auf. Außerdem bezieht sich $\overset{\alpha}{P}_k$ auf das Feld $\mathfrak{E}^i$, das hier parallel zu der durch $\alpha$ gekennzeichneten Achse verlaufe und den Absolutbetrag 1 habe. $\overset{\alpha}{P}_k$ ist also die Polarisation im Fadeninneren. Daran wird zu denken sein, wenn $\overset{\alpha}{P}_k$ mit den Brechungsindizes $n_\alpha$ der Faser in Beziehung gesetzt werden soll.

Zunächst ergeben sich noch Vereinfachungen der Formeln (6, 4) bzw. (6, 5) aus den Lagensymmetrien. Wir stellen fest,

daß bei jedem mizellaren Haufwerk Zentrosymmetrie herrscht, d. h. daß zu jedem Richtungspunkt auf der Lagenkugel derjenige Richtungspunkt mit gleicher Häufigkeit auftritt, der entsteht, wenn man die negative Richtung mit der Lagenkugel zum Durchstoß bringt. Bei Zentrosymmetrie fallen aber alle Glieder $\overline{a_{kr}\, a_{\alpha s}}$ mit Indizes $r \neq s$ weg.

Beweis: Ist $r \neq s$, so heißt das, daß die beiden Richtungskosinus sich auf zwei verschiedene Achsen des Mizellachsenkreuzes beziehen. Dieser Umstand genügt für folgende Überlegung. Man kann bei der Mittelwertbildung zuerst eine von den beiden Achsen festhalten (z. B. $e_y = \text{const.}$, wenn man damit den Einsvektor in Richtung der y-Achse meint). Dann bildet man das Mittel über den zweiten Richtungskosinus allein. Beispiel:

$$\overline{a_{32}\, a_{31}} = \overline{\cos(\zeta y)\, \cos(\zeta x)}\,.$$

Setzt man $\cos(\zeta x) = \cos\varphi$, so erhält man mit Hilfe der sphärischen Trigonometrie:

$$\cos\varphi = \cos\alpha\, \cos\psi$$
$$\overline{\cos\varphi} = \cos\alpha\, \overline{\cos\psi}\,.$$

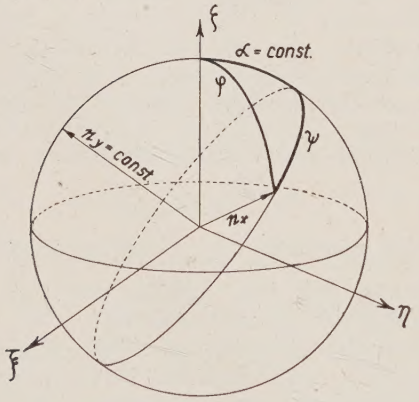



Abb. 1 Zur Veranschaulichung des Beweises $\overline{a_{k\,r}\, a_{\alpha\, s}} = 0$ für $r \neq s$

Da wir nun zu jedem $e_x$ sicher auch ein $-e_x$ haben, so folgt, daß auf dem Einheitskreis senkrecht auf $e_y$ ebenfalls Zentrosymmetrie der Richtungspunkte herrscht und damit $\overline{\cos\psi} = 0$ ist. Damit ist der geforderte Beweis gegeben. Wir haben also allgemein:

$$\overline{a_{kr}\, a_{\alpha s}} = 0 \qquad \text{für} \qquad r \neq s\,. \qquad (6,6)$$

Das bedeutet aber, daß die Koeffizienten von $S_{ik}$ bzw. $\alpha_{ik}$ mit $i \neq k$ stets verschwinden.

Aber es verschwinden noch weitere Glieder, wenn wir die Symmetrie der höher orientierten Faser einführen. Diese besteht darin, daß die Koordinatenebenen des Achsenkreuzes $(\xi, \eta, \zeta)$ Spiegelebenen sind. Zunächst führen wir einen anderen Symmetriebegriff ein, den wir als Inversionssymmetrie zu den Achsen bezeichnen wollen: Schneidet man z. B. die Lagenkugel durch eine beliebige auf die $\xi$-Achse senkrechte Ebene, so herrscht bei Vorhandensein dieser Symmetrie auf dem Schnittkreis Zentrosymmetrie zu seinem Mittelpunkt. Gilt Inversionssymmetrie in obigem Sinne gleichzeitig zu allen drei Achsen, so ist diese Bedingung äquivalent zur ursprünglichen Bedingung der Spiegelebenen. Mit Hilfe der hier dargelegten Symmetrieverhältnisse der höher orientierten Faser, die wir in der ursprünglichen Fassung stillschweigend schon bei der Ableitung von (5, 8) vorausgesetzt haben, können wir nun beweisen, daß nicht nur die Glieder $\overline{a_{kr}\, a_{\alpha s}}$ mit $r \neq s$ verschwinden, sondern dazu noch die Glieder mit $k \neq \alpha$

Beweis: Wegen (6, 6) haben wir nur mehr Glieder, deren zweite Indizes gleich sind. Das bedeutet aber, daß beide Richtungskosinus zu einem Einsvektor gehören, der die x-, die y- oder die z-Achse des Mizellachsenkreuzes darstellen kann. Wir nennen ihn daher einfach $e$. Die ersten Indizes nahmen wir ungleich an. Dann können wir folgende Skizze zeichnen. Die Achsen I und II stellen hier zwei von den drei Achsen $(\xi, \eta, \zeta)$ dar. Bei der Mittelwertbildung können wir stets schrittweise vorgehen und nehmen zuerst einmal

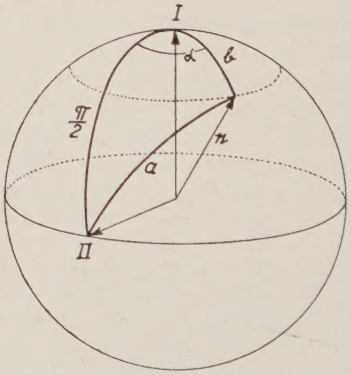



Abb. 2 Zur Veranschaulichung des Beweises $\overline{a_{k\,r}\, a_{\alpha\, s}} = 0$ für $r \neq s$ und $k \neq \alpha$

den einen Richtungskosinus des Produktes (z. B. den gegen die I-Achse) konstant an und mitteln über den zweiten. Den Winkel zwischen $e$ und I nennen wir b. Er bleibt vorläufig konstant. Den Winkel zwischen $e$ und II nennen wir a. Der Mittelwert über seinen Kosinus soll ermittelt werden. Mit Hilfe der sphärischen Trigonometrie erhalten wir:

$$\cos\alpha = \sin b\, \cos\alpha\,.$$

Daraus wegen $b = \text{const.}$

$$\overline{\cos a} = \sin b \, \overline{\cos \alpha} .$$

$\cos \alpha$ verschwindet aber wegen der oben besprochenen Symmetrieverhältnisse. Wir erhalten also $\overline{\cos \alpha} = 0$ für $b = \text{const.}$, woraus folgt:

$$\overline{\cos b \cos a} = 0 \quad \text{w. z. b. w.}$$

Allgemein folgt daher:

$$\overline{a_{kr} a_{\alpha s}} = 0 \quad \text{für} \quad r \neq s \quad \text{und} \quad k \neq \alpha . \qquad (6,7)$$

Somit erhalten wir aus (6,4) und (6,5) die folgenden Gleichungen, die man besser gleich ausführlich schreibt:

$$\overset{\alpha}{Q}_k = 0 \quad \text{für} \quad k \neq \alpha . \qquad (6,8)$$

$$\overset{\alpha}{P}_k = 0 \quad \text{für} \quad k \neq \alpha . \qquad (6,9)$$

Dieses Resultat folgt weniger instruktiv auch schon aus Symmetrieüberlegungen allgemeiner Art. Für die Komponenten hingegen mit $k = \alpha$ gilt, wenn wir die oberen Indizes gleich weglassen:

$$Q_\xi = \frac{3}{4\pi} \frac{n_\xi^2 - n_0^2}{n_\xi^2 + 2 n_0^2} = \delta \{\overline{a_{11}^2} S_{11} + \overline{a_{12}^2} S_{22} + \overline{a_{13}^2} S_{33}\}$$

$$Q_\eta = \frac{3}{4\pi} \frac{n_\eta^2 - n_0^2}{n_\eta^2 + 2 n_0^2} = \delta \{\overline{a_{21}^2} S_{11} + \overline{a_{22}^2} S_{22} + \overline{a_{23}^2} S_{33}\}$$

$$Q_\zeta = \frac{3}{4\pi} \frac{n_\zeta^2 - n_0^2}{n_\zeta^2 + 2 n_0^2} = \delta \{\overline{a_{31}^2} S_{11} + \overline{a_{32}^2} S_{22} + \overline{a_{33}^2} S_{33}\} \qquad (6,10)$$

$$P_\xi = \frac{n_\xi^2 - 1}{4\pi} = \overline{a_{11}^2} \alpha_{11} + \overline{a_{12}^2} \alpha_{22} + \overline{a_{13}^2} \alpha_{33}$$

$$P_\eta = \frac{n_\eta^2 - 1}{4\pi} = a_{21}^2 \alpha_{11} + a_{22}^2 \alpha_{22} + a_{23}^2 \alpha_{33} \qquad (6,11)$$

$$P_\zeta = \frac{n_\zeta^2 - 1}{4\pi} = \overline{a_{31}^2} \alpha_{11} + \overline{a_{32}^2} \alpha_{22} + \overline{a_{33}^2} \alpha_{33} .$$

Die Koeffizienten $\overline{a_{ik}^2}$ müssen röntgenographisch ermittelt werden, wie wir später beschreiben werden. Wenn es nun gelingt, die Brechungsindizes $n_\xi$, $n_\eta$, $n_\zeta$ des glastrockenen Fadens zu ermitteln, so erhalten wir die drei Spurkomponenten des Suszeptibilitätstensors $(\alpha_{ik})$. Leider enthalten sie vier Unbekannte $\varepsilon_I$, $\varepsilon_{II}$, $\varepsilon_{III}$ und $\psi$. Würden wir nun auf irgend eine Weise auch die drei Brechungsindizes eines in einem Quellungsmittel $(n_0)$ gequollenen Fadens experimentell ermitteln, dann bekämen wir bei Verwendung der dem Quellungsgrad $q = 1/\delta$ entsprechenden Koeffizienten $\overline{a_{ik}^2}$ (2. Röntgenaufnahme-Serie) neben der Spur von $(\alpha_{ik})$ auch die drei Spurkomponenten von $(S_{ik})$, die wir hier sofort mit $(\pi_{ik})$ identifizieren müssen. (Nur Blättchenmizellen ergeben höhere Orientierung). Betrachten wir einmal näher, was uns die einzelnen Spurkomponenten der Tensoren $(\alpha_{ik})$ und $(\pi_{ik})$ ergeben.

$\alpha_{22}$ liefert
die Kombination: $\varepsilon_{II} \cos^2\psi + \varepsilon_{III} \sin^2\psi$
$\alpha_{33}$ liefert analog: $\varepsilon_{II} \sin^2\psi + \varepsilon_{III} \cos^2\psi$ } $\varepsilon_{II} + \varepsilon_{III}$
$\pi_{22}$ liefert wiederum: $\varepsilon_{II} \cos^2\psi + \varepsilon_{III} \sin^2\psi$
$\pi_{33}$ liefert hingegen neu: $\varepsilon_{II} \varepsilon_{III}$ .

Also insgesamt drei unabhängige Gleichungen für $\varepsilon_{II}$, $\varepsilon_{III}$ und $\psi$. Aus $\alpha_{11} = (\varepsilon_I - 1)/4\pi$ läßt sich direkt $\varepsilon_I$ ermitteln. Ebenso aus $\pi_{11}$. Es wäre nun alles in Ordnung, wenn die experimentelle Ermittlung der Brechungsindizes, besonders beim gequollenen Faden, nicht neue Probleme stellen würde, die in Abschn. 8 näher erörtert werden sollen.

## 7. Betrachtung über das „innere Feld".

Zunächst soll ein im 2. Abschnitt versprochenes Zahlenbeispiel gegeben werden, das eine Abschätzung der Brauchbarkeit des Clausius-Mosottischen Ansatzes (2,3) für optische Zwecke erlaubt. Damit wir dem Ergebnis dieses Ansatzes bei gleichen Grundannahmen das exakte Resultat gegenüberstellen können, wählen wir zwei besonders einfach berechenbare Grenzfälle, nämlich a) ein kugelförmiges Teilchen, das von einer „Abstandskugel" umgeben sei, und b) eine unendliche Platte, die auf beiden Seiten von einer reinen Flüssigkeitslamelle umgeben ist. Wir gehen also bewußt von den ursprünglichen Grundannahmen von Clausius-Mosotti ab. Diese Autoren wählten nämlich eine Kugelberandung um ihr Teilchen und vernachlässigten die Wirkung der Nachbarteilchen innerhalb dieser Kugel. Wir wählen die Kugel so eng, daß gar kein zweites Teilchen mehr Platz hat, und nennen sie deshalb Abstandskugel und im allgemeinsten ellipsoidischen Fall Abstandsellipsoid. Außerhalb denken wir uns den kontinuierlichen Mischkörper. Unsere Methode wird hier also eine halbempirische, die natürlich nur für Blättchen dem ursprünglichen Gedankengang von Clausius-Mosotti vorzuziehen ist.

Für die angekündigte Abschätzung wählen wir isotropes Medium für das Innere der Teilchen. Außerdem betrachten wir bloß das Feld $\mathfrak{E}^i$ statt des Momentes $\mathfrak{M}^i$. $\mathfrak{M}^i$ ist eine lineare Vektorfunktion von $\mathfrak{E}^i$, also wird jeder Korrekturfaktor von $\mathfrak{E}^i$ ebenso für $\mathfrak{M}^i$ gelten.

### a) Kugelförmige Teilchen mit Abstandskugel

Die Lösung des Randwertproblemes liefert für den Absolutbetrag $|\overset{i}{E}|$ in der innersten Kugel:

$$\left|\overset{i}{E}\right| = \frac{9\,\varepsilon_\alpha\,\varepsilon_0}{(\varepsilon_0+2\,\varepsilon_\alpha)\,(\varepsilon_1+2\,\varepsilon_0)-2\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^3(\varepsilon_0-\varepsilon_\alpha)\,(\varepsilon_0-\varepsilon_1)}\cdot\left|\overset{\alpha}{E}\right|$$

Unter der Voraussetzung, daß der zweite Summand im Nenner klein gegen den ersten ist:

$$\left|\overset{i}{E}\right| = \frac{9\,\varepsilon_\alpha\,\varepsilon_0}{(\varepsilon_0+2\,\varepsilon_\alpha)\,(\varepsilon_1+2\,\varepsilon_0)}\left|\overset{\alpha}{E}\right|\left\{1+2\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^3\frac{(\varepsilon_0-\varepsilon_\alpha)\,(\varepsilon_0-\varepsilon_1)}{(\varepsilon_0+2\,\varepsilon_\alpha)\,(\varepsilon_1+2\,\varepsilon_0)}\right\}$$
$$= H\cdot F. \qquad (7,1)$$

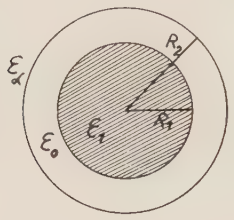



Abb. 3 „Abstandskugel"

Der zweite Faktor F ist zwar stets größer als Eins, wird aber nicht sehr von Eins verschieden sein, wenn wir bedenken, daß die optischen Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon = n^2$ einander immer sehr ähnlich sind. Wenn wir an Zellulose mit $n = 1{,}54$ und an Methylenjodid mit $n = 1{,}77$ als extrem stark brechendes Quellungsmittel denken, so haben wir:

$$\varepsilon_1 = (1{,}54)^2 = 2{,}37$$

$$\varepsilon_0 = (1{,}77)^2 = 3.13$$

$$\varepsilon_\alpha = \frac{1}{2}\{(1{,}77)^2+(1{,}54)^2\} = 2{,}75 \text{ (Schätzung!)}.$$

Unter Annahme des ungünstigsten Falles, daß $R_1$ nahezu $R_2$ sei, erhalten wir für F folgenden Wert:

$$F = 1+0{,}0057 = 1{,}0057.$$

Bei $R_1/R_2 = 3/4$ (etwa Quellungsgrad 2 entspr.) erhält man:

$$F = 1+0{,}0029 = 1{,}0029.$$

Nun wenden wir den Clausius-Mosotti-Ansatz zur Berechnung an.

$$\mathfrak{E}_0 = \mathfrak{E}^\alpha + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{M}^\alpha = \frac{\varepsilon_\alpha+2\,\varepsilon_0}{3\,\varepsilon_0}\,\mathfrak{E}^\alpha.$$

Daraus folgt für das Feld im Kugelinneren selbst:

$$\mathfrak{E}i = \frac{3\,\varepsilon_0}{\varepsilon_1+2\,\varepsilon_0}\,\mathfrak{E}_0 = \frac{\varepsilon_\alpha+2\,\varepsilon_0}{\varepsilon_1+2\,\varepsilon_0}\,\mathfrak{E}_\alpha = \frac{9\,\varepsilon_\alpha\,\varepsilon_0\,\mathfrak{E}^\alpha}{(\varepsilon_0+2\,\varepsilon_\alpha)\,(\varepsilon_1+2\,\varepsilon_0)}\left\{1+2\,\frac{(\varepsilon_0-\varepsilon_\alpha)^2}{9\,\varepsilon_\alpha\,\varepsilon_0}\right\} = H\cdot F^*. \qquad (7,2)$$

Da F* auch stets größer als Eins ist, dabei aber offensichtlich die Größenordnung von F hat, so sieht man, daß der Clausius-Mosotti-Ansatz für nicht zu große Quellungsgrade die exakte Lösung sehr gut approximiert. (Exakt heißt natürlich nicht der Wirklichkeit entsprechend, sondern das Modell streng beschreibend). Für F* erhalten wir nämlich mit obigen Zahlwerten:

$$F^* = 1.0038.$$

b) Planparallele Platte mit parallelen Abstandsflächen auf beiden Seiten. (Y-Achse = Plattennormale)

Der modifizierte Clausius-Mosotti-Ansatz liefert das exakte Resultat, er lautet:

$$\overset{0}{E}_x = \overset{\alpha}{E}_x, \quad \overset{0}{E}_y = \overset{\alpha}{E}_y + 4\pi\overset{\alpha}{M}_y, \quad \overset{0}{E}_z = \overset{\alpha}{E}_z.$$

Da nun alle abgeplatteten Ellipsoide zwischen den eben behandelten Grenzfällen liegen, so wird bei nicht zu stark gequollenem Mischkörper der Clausius-Mosotti-Ansatz

$$\overset{0}{E}_x = \overset{\alpha}{E}_x + A\overset{\alpha}{M}_x, \quad \overset{0}{E}_y = \overset{\alpha}{E}_y + B\overset{\alpha}{M}_y, \quad \overset{0}{E}_z = \overset{\alpha}{E}_z + C\overset{\alpha}{M}_z. \qquad (7,3)$$

[A, B, C aus Formel (3, 3)]

praktisch mit der exakten Rechnung übereinstimmen.

Nach diesen Betrachtungen gehen wir nun einmal einen neuen Weg. Wir denken uns ein sehr gutes Blättchen von geringer Dicke. Auf beiden Seiten des Blättchens eine Flüssigkeitslamelle mit DK. $\varepsilon_0$ und außerhalb den Mischkörper. Wir erinnern hier an einen in der klassischen Physik gebrauchten Kunstgriff zur prinzipiellen Messung von Feldstärke und elektrischer Verschiebung in Festkörpern. Für die Messung der Feldstärke denkt man sich einen dünnen Schlauch parallel zu den Feldlinien ausgebohrt. Die Störung der Enden wird vernachlässigt. Wegen der Stetigkeit der Tangentialkomponente der Feldstärke mißt man im Schlauch die Feldstärke. Für die Messung der Verschiebung denkt man sich einen flachen, dosenförmigen Hohlraum, wobei die Randwirkung vernachlässigt wird. Wegen der Stetigkeit der Normalkomponente der Verschiebung mißt man in dem Hohlraum die elektrische Verschiebung des Festkörpers. Dieses Problem übertragen wir nun auf unser Blättchen. Die Feldstärke $\mathfrak{E}^i$ kann an der Oberfläche der die Mizelle bedeckenden Flüssigkeitslamelle in drei Komponenten parallel zu den drei Mizellenachsen zerlegt werden. Wegen der Stetigkeit der Tangentialkomp. geht $\mathfrak{E}_x$ und $\mathfrak{E}_z$ ungeändert in die Flüssigkeitslamelle über. Die Randbereiche können hier analog zu oben vernachlässigt werden, da die Randbereiche sehr klein sind. Für $\mathfrak{E}_y$ ergibt sich wegen der Stetigkeit des $\mathfrak{D}_y$:

$$\mathfrak{E}_y^\alpha = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\alpha}\,\mathfrak{E}_y^0.$$

Wir erhalten also für $\mathfrak{E}_0$ in der Flüssigkeitslamelle:

$$\overset{0}{E}_l = \begin{cases} \overset{\alpha}{E}_x \\ n_\alpha^2 \; \overset{\alpha}{E}_y \\ n_0^2 \\ \overset{\alpha}{E}_z \end{cases} \qquad (7,1)$$

oder

$$\overset{0}{E}_l = B_{ls} \overset{\alpha}{E}_s$$

mit

$$B_{ls} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{n_\alpha^2}{n_0^2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Diese Gl. ist auf das Mizellachsenkreuz bezogen. Auf $(\xi, \eta, \zeta)$ bezogen wäre das:

$$\overset{0}{E}_l = a_{lt}\, a_{uv}\, B_{tv} \overset{\alpha}{E}_u. \qquad (7,5)$$

Daraus folgt für $\overset{\alpha}{M}_k$: (vgl. 6,3)

$$\overset{\alpha}{M}_k = \delta\, \overline{a_{kr}\, a_{ls}\, a_{lt}\, a_{\alpha v}}\, \pi_{rs}\, B_{tv} = \delta\, \overline{a_{kr}\, a_{\alpha v}}\, \pi_{rt}\, B_{tv}. \qquad (7,6)$$

Setzt man die Koeffizienten $B_{tv}$ ein und verwendet man die Erfahrungen des sechsten Abschnittes bezüglich der Mittelwerte, so erhält man für die $\xi$-Komponente:

$$\frac{n_\xi^2 - n_0^2}{4\pi n_0^2} = \delta \left\{ \overline{a_{11}^2}\, \pi_{11} + \overline{a_{12}^2}\, \pi_{22} \frac{n_\xi^2}{n_0^2} + \overline{a_{13}^2}\, \pi_{33} \right\}. \qquad (7,7)$$

Für die $\eta$- und $\zeta$-Komponente gelten vollständig analoge Gleichungen. Den Übergang des Feldes $\mathfrak{E}_0$ von der Flüssigkeitslamelle in die Mizelle selbst kann man auch auf obige Art durchführen, wobei man wieder (4,6) als Endresultat erhält.

Würde man den Ansatz (7,3) zur Berechnung heranziehen, so könnte man für A = C und B die Werte (4,2) einsetzen und erhielte damit:

$$M_\xi = \delta \left\{ \overline{a_{11}^2}\, \pi_{11}^* \left( 1 - \frac{n_0^2 - n_\xi^2}{n_0^2} \frac{\pi}{4\Delta} \right) + \overline{a_{12}^2}\, \pi_{22}^* \left( \frac{n_\xi^2}{n_0^2} - \frac{n_0^2 - n_\xi^2}{n_0^2} \frac{\pi}{2\Delta} \right) \quad \overline{a_{13}^2}\, \pi_{33}^* \left( 1 - \frac{n_0^2 - n_\xi^2}{n_0^2} \frac{\pi}{4\Delta} \right) \right\}. \qquad (7,8)$$

Die Diskussion dieser Formel ist an Hand von (4,13) ohne weiteres möglich. Ob sie hingegen so sinnvoll wie dort ist, bleibe dahingestellt. Sie liefert das erstaunliche Resultat, daß die Abweichungen von (4,13) gegen (4,6) kompensiert werden.

Eine dritte Möglichkeit zur Behandlung der Blättchenmizelle liegt in der Ermittlung der elektrischen Energiedichte (vgl. l. c. 3). Unsere Betrachtungen hierüber sind jedoch noch nicht veröffentlichbar.

Die Ergebnisse dieses Abschnittes ändern nichts an den am Ende des sechsten Abschnittes gemachten Aussagen. Wir können also im nächsten Abschnitt zur Vorbereitung des Experimentes schreiten.

## 8. Vorbereitung des Experimentes

Zur Ermittlung von $\pi_{11}$, $\pi_{22}$ und $\pi_{33}$ sowie von $a_{11}$, $a_{22}$ und $a_{33}$ benötigt man folgende Größen:

a) Die drei Hauptbrechungsindizes des höher orientierten glastrockenen Fadens sowie die des gequollenen Fadens.

b) Die mittleren Richtungskosinusquadrate.

Dabei gibt es folgendes zu beachten: Wir können aus den Daten des glastrockenen Fadens schon drei Gleichungen aufstellen. Es genügt also, wenn wir einen rotationssymmetrischen, d. h. nur gedehnten, gequollenen Faden betrachten, aus dessen Daten wir dann immerhin noch zwei Gleichungen dazu erhalten. Wir machen daher folgenden Vorschlag zur experimentellen Ermittlung der Hauptbrechungsindizes der Fäden:

Die drei Hauptbrechungsindizes eines sehr gut höher orientierten glastrockenen Fadens werden mit Hilfe der Immersionsmethode von Becke[13]) vermessen. Von demselben Faden werden die mittleren Kosinusquadrate dadurch ermittelt, daß wir die $A_0$-Sichel vermessen und die Sichel des Basisebenenreflexes. Die Vermessung von $A_3$ ist zu unsicher, da die Methode von Hermans[8]), die auf die Elimination des 021-Reflexes hinzielt, nur für rotationssymmetrische Orientierung anwendbar ist. Näheres siehe weiter unten.

Weiter wird ein hoch gedehnter, etwa in Methylenjodid imbibierter, rotationssymmetrisch orientierter Faden nach einer von R. Mosebach[14]) entwickelten Methode optisch vermessen. Es handelt sich hiebei um eine Methode, bei der Drehtisch und Kompensator verwendet werden. Sie ist ebenso wie die Beckesche unabhängig von jeder Dickenmessung. Die benötigten „Dünnschliffe" parallel zur optischen Achse werden nach unseren Erfahrungen mit Hilfe des Gefriermikrotoms noch im wäßrigen Quellungszustand geschnitten. Prinzipiell ist R. Mosebachs Methode auch für optisch zweiachsige Präparate geeignet. Eine experimentelle Auswertbarkeit für unsere Zwecke müßte aber erst geprüft werden. Die Richtungskosinusquadrate werden für das rotationssymmetrische, gequollene Präparat an Hand einer normalen Faseraufnahme ermittelt, wobei diesmal $A_0$ und $A_3$ herangezogen werden können, da hier die oben erwähnte Methode der Elimination des 021-Reflexes durchführbar ist. Abgesehen davon wird man trachten, ein so gut orientiertes

[13]) Hermans, P. H., a. a. O. 219.

[14]) Mosebach, R., S. B. Akad. W. 20 (Göttingen 1947); Fschr. Mineralogie **27**, 35 (1948); **28**, 50 (1949).

Präparat zu verwenden, daß die Beugungssicheln von $A_3$ und 021 getrennt sind, was man hingegen bei höherer Orientierung schwer erreicht.

Schließlich noch ein paar Gedanken über die Ermittlung der mittleren Kosinusquadrate des höher orientierten Präparates. Prinzipiell ist sie natürlich stets möglich. Die exakte Ermittlung ist jedoch äußerst mühevoll, da man praktisch die Lagenhäufigkeit auf der ganzen Lagenkugel kennen müßte. Es wird jedoch genügen, wenn wir sowohl für den $A_0$-Reflex wie für den Basisebenenreflex je drei Hauptkreise durch das Maximum der Reflexe photometrieren. (Siehe Skizze). Das Maximum des Basisreflexes liegt am Durchstoßpunkt der $\xi$-Achse, das der $A_0$ am Durchstoßpunkt der $\eta$-Achse. Für den Basisreflex würden

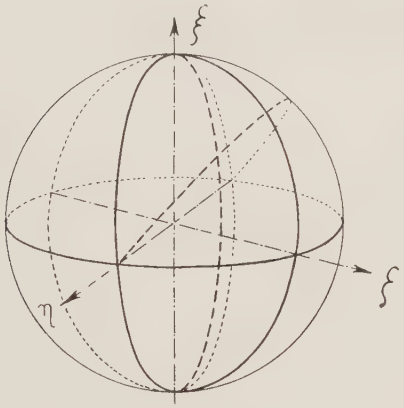



Abb. 4 Lagenkugel

wir eine Photometrierung entlang den Kreisen $\xi\eta$ und $\xi\zeta$ und unter 45 Grad dazwischen vorschlagen, für $A_0$ analog von $\eta\xi, \eta\zeta$ und unter 45 Grad dazwischen. Bei der Durchführung wird man natürlich die Großkreise mit den entsprechenden Reflexkreisen im Scheitelpunkt tangieren. Bei halbwegs guter Orientierung, d. h. genügend geringer Ausdehnung der Häufigkeitsmaxima der Richtungspunkte wird der Fehler, der dadurch gemacht wird, sehr klein sein. Hat man schließlich die Verteilung auf den erwähnten je drei Hauptkreisen, so besitzt man folgende Verteilungsfunktionen für jeden Reflex ($\vartheta = 0$ ist jeweils der Ort des Reflexmaximums)

$$W(\vartheta, 0), \quad W\left(\vartheta, \frac{\pi}{4}\right), \quad W\left(\vartheta, \frac{\pi}{2}\right). \qquad (8, 1)$$

Für die übrigen Azimutwerte machen wir den Interpolationsvorschlag:

$$W(\vartheta, \varphi) = A(\vartheta) + B(\vartheta) \cos 2\varphi + C(\vartheta) \cos 4\varphi. \qquad (8, 2)$$

Die bei der Bestimmung der mittleren Kosinusquadrate auftretenden Doppelintegrale über $\varphi$ und $\vartheta$ werden dann auf geschlossen lösbare Integrale über $\varphi$ und auf graphische Integrationen über die Funktionen $W(\vartheta, 0)$, $W(\vartheta, \pi/4)$ und $W(\vartheta, \pi/2)$ zurückgeführt. Damit seien diese Bemerkungen abgeschlossen. Wir hoffen, die experimentelle Auswertung bald durchführen zu können.

## 9. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Versuch unternommen, die optischen Daten des Monokristalles eines mizellaren Systemes zu ermitteln. Als erste Zwischenstation auf diesem Wege ist die Bestimmung der optischen Anisotropie der ideal höher orientierten glastrockenen Faser zu betrachten. Mit Hilfe der Ausführungen in Abschnitt 5 und Abschnitt 6 wurde dieses Ziel erreicht. Die ideal höher orientierte Faser definieren wir durch:

$$\overline{a_{ik}}^2 = 1 \quad \text{für} \quad i = k$$
$$\overline{a_{ik}}^2 = 0 \quad \text{für} \quad i \neq k \qquad (9, 1)$$

Daraus folgt für die drei Hauptbrechungsindizes der ideal höher orientierten Faser: (vgl. Gl. 6, 11)

$$n_\xi^* = \sqrt{1 + \pi\, \alpha_{11}} - 1$$
$$n_\eta^* = \sqrt{1 + \pi\, \alpha_{23}} + 1 \qquad (9, 2)$$
$$n_\zeta^* = \sqrt{1 + \pi\, \alpha_{33}} + 1.$$

Nun ergab sich aber aus dem Gedanken, daß das Eingreifen der Formdoppelbrechung bei gequollenen Systemen alle Gleichungen grundlegend verändern muß, die Möglichkeit, zumindest prinzipiell noch mehr an die Wurzeln des Problems vorzudringen, die Hauptbrechungsindizes der Mizelle $n_I = \sqrt{\varepsilon_I}$, $n_{II} = \sqrt{\varepsilon_{II}}$, $n_{III} = \sqrt{\varepsilon_{III}}$ selbst zu ermitteln und einen Anhaltspunkt über die Lage der Hauptachsen in der Mizelle zu gewinnen. Dabei stellte sich heraus, daß vor allem das Problem von entscheidender Bedeutung ist, wie das im kontinuierlich betrachteten Mischkörper wirkende mittlere Feld $\mathfrak{E}$ auf die Einzelmizelle einwirkt. Neben der Anwendung der klassischen Methode von Clausius-Mosotti wählten wir eine Methode, bei der jede Blättchenmizelle als von einer Flüssigkeitslamelle aus reinem Quellungsmittel umgeben gedacht wird, außerhalb der sich der kontinuierliche Mischkörper befinde. Schließlich brachten wir in Vorschlag, dasselbe Problem mit Hilfe der Gleichsetzung der Energiedichten zu lösen, konnten diese Methode jedoch noch nicht zu Ende entwickeln.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und für wertvolle Hinweise bin ich Herrn Professor Dr. O. Kratky zu aufrichtigem Dank verpflichtet. Ferner möchte ich Herrn Dr. G. Porod für manchen mathematischen Rat und für viele Diskussionen herzlich danken.

*Aus dem Ammoniaklaboratorium der B. A. S. F., Ludwigshafen/Rh.*

# Zustandsdiagramm von Oberflächenfilmen wasserlöslicher Netzmittel

*Von Karl Schäfer*

*Mit 8 Abbildungen*

(Eingegangen am 29. August 1951)

## Einleitung

Mit den auf A. Pockels und J. Langmuir[1]) zurückgehenden Filmwaagen lassen sich die zweidimensionalen Zustandsdiagramme von praktisch wasserunlöslichen, oberflächenaktiven Substanzen, z. B. Stearinsäure, durch Kompression eines gespreiteten, monomolekularen Filmes bestimmen. Die etwas wasserlösliche Laurinsäure z. B. liegt an der Grenze der Meßbarkeit, da bei noch stärkerer Wasserlöslichkeit ein schlecht kontrollierbarer Anteil der gespreiteten Substanz durch Lösung in das Innere der Trogflüssigkeit abwandert. Zunächst scheint es unmöglich, mit Filmwaagen Oberflächenfilme wasserlöslicher oberflächenaktiver Substanzen, z. B. von Netzmitteln, zu vermessen. Gerade deren Kenntnis ist aber im Hinblick auf die Klärung der physikalischen Vorgänge beim Waschprozeß bzw. Netzvorgang[2]) wünschenswert.

Da nun bekannt[3]) ist, daß die Wasserlöslichkeit ionogen oberflächenaktiver Substanzen bei Zugabe von Elektrolyten stark erniedrigt, bzw. deren Oberflächenaktivität stark erhöht wird, wurde versucht, das zweidimensionale Zustandsdiagramm derartiger Substanzen dadurch auf einer Filmwaage meßbar zu machen, daß man als Trogflüssigkeit nicht reines Wasser, sondern eine konzentrierte Elektrolytlösung (NaCl) verwendet.

Inzwischen sind Arbeiten von Brady[4]) erschienen, in denen die gleichen Wege beschritten und z. B. Na-alkylsulfate, Na-alkylsulfonate u. ä. vermessen werden.

Die Herabsetzung der Wasserlöslichkeit dürfte so zu erklären sein, daß die an die Elektrolyt-Ionen hydratisch gebundenen Wassermoleküle für die Solvatisierung der hydrophilen Gruppen der oberflächenaktiven Substanz ausscheiden[5]). Durch die Elektrolytzugabe kann erreicht werden, daß im Lösungsgleichgewicht die im monomolekularen Film vorhandene Substanzmenge ein Vielfaches der in der Lösung vorhandenen ist.

## Messung der Zustandsgleichung mit der Langmuir-Waage

Wir konnten so bei Füllung des Troges einer Filmwaage[6]) mit konzentrierten NaCl-Lösungen die Zustandsdiagramme verschiedener Substanzen bestimmen, wobei sich im Konzentrationsbereich des Elektrolyten von 100 g/L bis zur Sättigungsgrenze kein erheblicher Einfluß der Konzentration auf das Zustandsdiagramm ergab (Abb. 3). Wir beschränken uns hier auf die ausführliche Wiedergabe unserer Messungen an dibutylnaphthalinsulfosaurem Natrium („Nekal BX", $C_{18}H_{23}SO_3Na$, Molekulargewicht 342).

Bei dem Präparat handelt es sich um ein besonders gereinigtes[7]), mit einem Verhältnis C : S = 17,2 : 1, das nahezu dem theoretischen Wert der Bruttoformel C : S = 18 : 1 entspricht. Das Präparat enthält die verschiedenen isomeren Formen. Die Abweichung vom theoretischen Wert C : S = 18 : 1 dürfte ihre Erklärung in einer Unterschiedlichkeit der Anzahl der Alkylreste finden.

Die Substanzen werden in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. destilliertem Chloroform, stark verdünnt aufgelöst und eine definierte Menge davon, hinreichend für eine annähernd monomolekulare Bedeckung, auf die Trogflüssigkeit mittels einer Überlaufpipette aufgespreitet. Es empfiehlt sich, bei Elektrolytlösungen Glaströge zu verwenden, da die bei Metalltrögen notwendige Auskleidung des ganzen Troges mit Paraffin zu so starken, spontanen Verunreinigungen der Flüssigkeitsoberfläche führt, daß die Meßgenauigkeit beeinträchtigt wird. Durch den Elektrolytgehalt wird nämlich auch die Oberflächenaktivität der Verunreinigungen, die von der Paraffinoberfläche abgegeben werden, stark heraufgesetzt. Wir verwenden Paraffin (molekulardestilliert) lediglich zur Hydro-

[1]) Pockels, A., Nature (Brit.) **43**, 437 (1891); Langmuir, J., J. amer. chem. Soc. **39**, 1848 (1917). Ausführliche Darstellungen von Filmwaagen finden sich bei N. K. Adam, The Physics and Chemistry of Surfaces, 3. Aufl. (London 1941) und bei H. J. Trurnit, Z. Naturf. **2b**, 267 ((1947).

[2]) Bartholomé, E. und K. Schäfer, Melliand Textilber. **31**, 487 (1950).

[3]) Schwartz, A. M. und J. W. Perry, Surface Active Agents (New York 1949), S. 286. C. Schöller, Textil-Rundschau Nr. 3, 1950.

[4]) Brady, A. P., J. Phys. Coll. Chem. **53**, 56 (1949); J. Colloid, Sci. **4**, 417 (1949).

[5]) Eucken, A. und G. Hertzberg, Angew. Chem. **62**, 196 (1950).

[6]) Schäfer, K., Naturw. **36**, 125 (1949).

[7]) Die Reinigung des Präparates verdanke ich Herrn Dr. K. Müller, Untersuchungslabor BASF.

phobierung der Ränder des Glastroges, des Schwimmers und der Schieber.

Das verwendete Wasser war doppelt destilliert. Um keine oberflächenaktiven Verunreinigungen mit dem Elektrolyten einzuschleppen, wird das als Elektrolyt verwendete NaCl „pro analysi" ausgeglüht. Um die trotz dieser Maßnahmen immer noch vorhandene spontane Verunreinigung möglichst klein zu halten, und um dem schwachen Inlösunggehen der aufgespreiteten Substanz zu begegnen, empfiehlt sich ein rasches Arbeiten.

Zur Kontrolle haben wir auch die durch Kompression mit einem Schieber erzeugten Spreitungsdrucke als Differenz der Oberflächenspannungen der reinen Trogflüssigkeit und derjenigen mit aufgespreitetem Film gemessen. Die Oberflächenspannungen wurden dabei mit der Lenardschen Bügelabreißmethode[8]) bestimmt. Die so gewonnenen Ergebnisse stimmen mit denen, die mit der Langmuir-Waage erhalten wurden, überein.

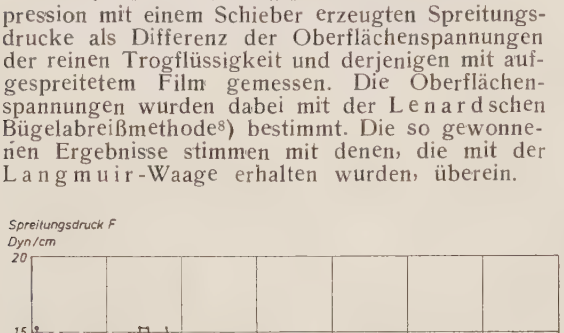



Abb. 1 Zweidimensionales Zustandsdiagramm von dibutylnaphthalinsulfosaurem Natrium

In Abb. 1 zeigen wir ein mit der Langmuir-Waage auf einer NaCl-Lösung der Konzentration 160 g/L als Trogflüssigkeit gemessenes Zustandsdiagramm von dibutylnaphthalinsulfosaurem Natrium, also den Zusammenhang von Spreitungsdruck F in Dyn/cm und molekularem Flächenbedarf A in Å²/Molekül. Bei Spreitungsdrucken von 0,1 bis zu 5 Dyn/cm läßt sich das Zustandsdiagramm einwandfrei messen. Die Kurven sind in diesem Gebiet gut reversibel, wie aus Messungen, die hier nicht wiedergegeben sind, hervorgeht. Auf die Erfassung des Kurvenverlaufes bei niedrigen Spreitungsdrucken wurde besonders Wert gelegt. Bei Überschreitung dieses Gebietes geht die Reversibilität verloren, da dann doch noch ein Teil der aufgespreiteten Substanz, der umso größer ist, je höher der Spreitungsdruck ist und je langsamer man arbeitet, durch Lösung im Inneren der Trogflüssigkeit verloren geht. Die treppenförmigen Absätze der Kurve rühren davon her, daß wir bei jedem Meßpunkt absichtlich noch 1 Minute gewartet haben und gleichzeitig die während dieser Zeit eintretende Abnahme des Spreitungsdruckes infolge Lösung der Substanz mit dem Schieber durch Verkleinerung der Spreitfläche kompensiert haben. Man erhält so durch die sofort und nach 1 Minute gemessenen Werte, also durch die Breite der Treppen einen Überblick und ein Maß für eine eventuell noch vorhandene Löslichkeit, so daß sich die Kurven daraufhin korrigieren lassen, falls der zeitliche Ablauf der gesamten Messung notiert wurde. Diese immer noch vorhandene Löslichkeit, die bei dibutylnaphthalinsulfosaurem Natrium besonders stark ist, läßt sich durch Wahl einer genügend hohen Elektrolytkonzentration (> 100 g/L NaCl) und durch rasches Messen in ihrem Einfluß auf die Kurven klein halten. Ein zu rasches Messen verbietet sich aber, da erfahrungsgemäß eine Zeit von einigen Sekunden vergeht, bis sich Druckunterschiede innerhalb des Filmes, die während des Komprimierens entstehen, ausgeglichen haben. Man sieht in Abb. 1 an dem verschiedenen Verlauf der Kurve bei Kompression und Expansion des Filmes, daß die Reversibilität der Kurven verlorengegangen ist. Dies ist z. T. dadurch bedingt, daß bis zu Spreitungsdrucken > 5 Dyn/cm komprimiert

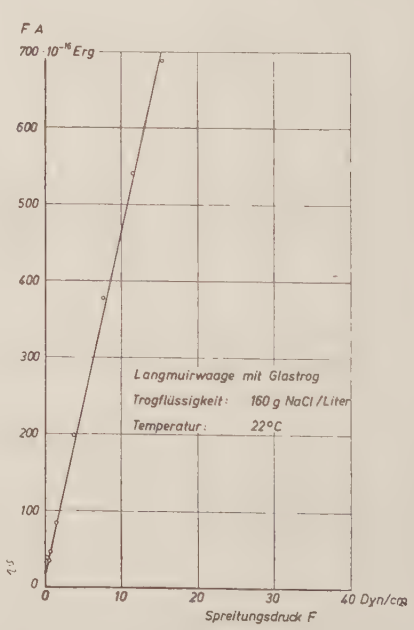



Abb. 2 Zweidimensionales Zustandsdiagramm von dibutylnaphthalinsulfosaurem Natrium (entspricht korrig. Kurve aus Abb. 1)

[8]) Lenard, P. mit R. v. Dallwitz-Wegener u. E. Zachmann, Ann. Phys. 74, 381 (1924); B. Hartmann, Ann. Phys. 4, 359 (1949).

wurde, z. T. aber auch dadurch, daß die Versuchsdauer wegen der Wartezeit von 1 Minute bei jedem Meßpunkt besonders lang war.

In Abb. 2 ist das Zustandsdiagramm als Abhängigkeit des Produktes F · A (Spreitungsdruck mal Flächenbedarf) vom Spreitungsdruck F aufgetragen in Analogie zum (pv, p) Diagramm bei Gasen. In Abb. 3

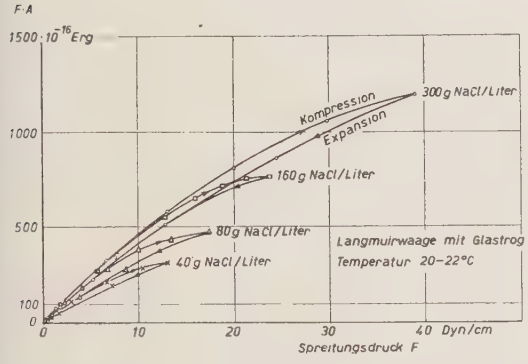



Abb. 3 Einfluß der Konzentration der Trogflüssigkeit auf die Messung des zweidimensionalen Zustandsdiagrammes von dibutylnaphthalinsulfosaurem Natrium

ist die Abhängigkeit des Kurvenverlaufs von der Elektrolytkonzentration (40, 80, 160 und 300 g NaCl/Liter) mit den gleichen Koordinaten wie in Abb. 2 wiedergegeben. An diesen Kurven ist eine Korrektion für in Lösung gehen der Substanz nicht angebracht worden, da ohne die Wartezeit von 1 Minute gemessen wurde. In dieser Darstellung nähert sich der Verlauf der Kurven um so mehr einem geradlinigen, je höher die Elektrolytkonzentration ist. Dies hat seinen Grund darin, daß bei wachsender Kompression um so weniger Substanz aus dem Film in den Elektrolyten abwandert, je höher die Konzentration des letzteren

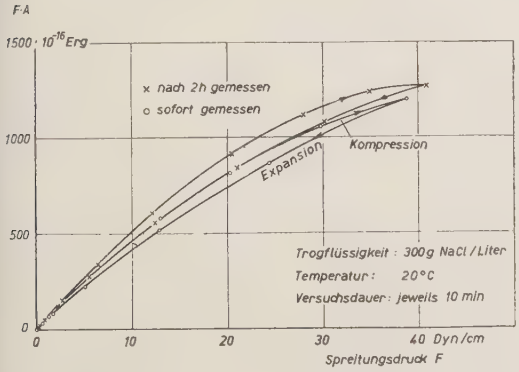



Abb. 4 Einfluß des Alters des Oberflächenfilmes auf das Zustandsdiagramm von dibutylnaphthalinsulfosaurem Natrium

ist. Die Kurven sind bei Kompression und anschließender Expansion des Filmes gemessen und man sieht, daß die Kurven einigermaßen reversibel sind. In der Abb. 4 ist der Einfluß des Alters des Filmes wiedergegeben. Die Kurve a) bezieht sich auf einen Film, der sofort nach dem Aufspreiten gemessen wurde. Bei Kurve b) blieb derselbe Film noch 2 Stunden lang aufgespreitet und wurde danach nochmals komprimiert und expandiert. Die Kurven b) haben sich etwas aufgerichtet durch die Auswirkung der Spontanverunreinigung während der langen Zeit von 2 Stunden. Ein wesentlicher Einfluß des Alters des Filmes ist aber nicht festzustellen. Bei den normalen Messungen wird die Spontanverunreinigung in Abzug gebracht. Sie wird so gemessen, daß eine gesäuberte „leere" Oberfläche während einer Zeitdauer, die einer normalen Messung entspricht, sich selbst überlassen und dann die Verunreinigung durch Kompression der „leeren" Oberfläche festgestellt wird. (siehe Abb. 1).

Die korrigierten Kurven (Abb. 2) lassen sich näherungsweise durch eine Zustandsgleichung der Form:

$$FA = FJ + LkT \qquad (1)$$

darstellen. Diese Form trägt dem praktisch linearen Verlauf der Kurven im FA/F-Diagramm und der Tatsache Rechnung, daß die Geraden nicht durch den Nullpunkt gehen, sondern die Ordinatenachse mit einem in diesem speziellen Fall kleinen, aber doch sicher meßbaren Ordinatenabschnitt schneiden. Die Größe J in (1) entspricht der Eigenfläche des Moleküls (Å²); L ist eine dimensionslose Zahl $\leq 1$, wobei 1/L ein Maß für die molekularen Anziehungskräfte der Moleküle ist. Die Größen k und T sind die Boltzmann-Konstante und die absolute Temperatur. Dieselbe Form der Zustandsgleichung wurde schon früher von Schofield und Rideal[9]) für die Oberflächenfilme der Fettsäuren $C_4$—$C_{12}$ auf Grund von Messungen von Frumkin[10]) festgestellt. Für $L = 1$ entspricht diese Zustandsgleichung einem zweidimensionalen Gas, bei dem der Einfluß der Eigenfläche J berücksichtigt ist. Für Werte von $L < 1$ nähert man sich einem kondensierten Zustand des Filmes in Analogie zu dem prak-

[9]) Schofield, R. K. und E. K. Rideal, Proc. roy. Soc. A. **109,** 57 (1925) und **110,** 167 (1926).

[10]) Frumkin, A., Z. physikal. Chem. **116,** 480 (1925), siehe dazu z. B. N. K. Adam l.c., S. 117 ff.

tisch linearen Kurvengebiet des (pv, p) Diagrammes von hochkomprimierten realen Gasen, wie er z. B. aus Messungen von Amagat[11]) an Kohlensäure bekannt ist. Für Werte von $L \ll 1$ liegt der Film im kondensierten Zustand vor, in dem das Zustandekommen des Spreitungsdruckes nicht durch kinetische Stöße zu erklären ist, sondern durch das elastische Verhalten der dichtgepackten Moleküle wie im Falle des flüssigen Zustandes. Aus unseren Messungen ergibt sich aus der Steigung und dem Ordinatenachsenabschnitt der Geraden im FA/F-Diagramm für die Größe J bei dibutylnaphthalinsulfosaurem Natrium ein Wert von 45,6 ± 2 Å² und für L der Wert 0,040 ±0,005. Analoge Messungen an einem kationaktiven Netzmittel ergaben als Zustandsgleichung auch eine solche der Form der Gleichung (1).

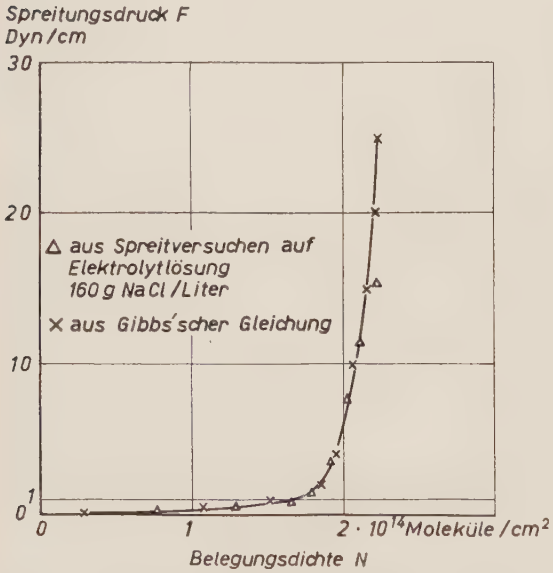



Abb. 5 Zweidimensionales Zustandsdiagramm von dibutylnaphthalinsulfosaurem Natrium

In Abb. 5 geben wir noch die Zustandsgleichung in den Größen Spreitungsdruck F (Dyn/cm) und Belegungsdichte $N = 1/A \cdot 10^{16}$ Moleküle/cm². Im Zustandsdiagramm von dibutylnaphthalinsulfosaurem Natrium fällt besonders auf, daß der Spreitungsdruck mit wachsender Belegungsdichte zunächst nur sehr langsam zunimmt. Dies rührt von dem kleinen Wert von $L = 0{,}040$ im Vergleich zu $L = 1$ beim idealen zweidimensionalen Gas her. Von dem Wert $F = 2$ Dyn/cm an aber wächst der Spreitungsdruck sehr rasch an, wobei die Belegungsdichte sich nur noch wenig ändert und sich einem Grenzwert adsorptiver Sättigung nähert, welcher der reziproken Eigenfläche J entspricht.

### Bestimmung der Zustandsgleichung mit der Gibbsschen Gleichung

Da nun die Möglichkeit besteht, daß die so auf der Langmuir-Waage gemessene Zustandsgleichung durch die Elektrolytlösung als Spreitunterlage beeinflußt ist, haben wir versucht, diese, unabhängig von der eben geschilderten Methode, mittels der Gibbsschen Gleichung

$$N = \frac{1}{A} = \frac{c}{kT} \cdot \frac{dF}{dc} = \frac{0{,}4343}{kT} \cdot \frac{dF}{d\log c} \qquad (2)$$

aus der Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung bzw. des Spreitungsdruckes wäßriger Lösungen zu bestimmen.

Diese Form der Gibbsschen Gleichung (2) ist gültig für ideale Lösungen, und es bedeutet N die Belegungsdichte in Molekülen/cm², A den Flächenbedarf in cm²/Molekül und F den Spreitungsdruck in Dyn/cm, wobei die Beziehung $F = \sigma_0 - \sigma$ gilt, in der $\sigma_0$ die Oberflächenspannung des reinen Lösungsmittels (Wasser) und $\sigma$ die Oberflächenspannung der wäßrigen Lösung von der Konzentration c ist. Die Konzentrationen werden in den folgenden Messungen in g/Liter angegeben. Die Größen k und T sind wieder Boltzmann-Konstante und absolute Temperatur.

Unsere Messungen des Spreitungsdruckes bzw. der Oberflächenspannung wurden mit der Lenardschen Bügelabreißmethode[12]) durchgeführt, sie sind in Abb. 6 wiedergegeben. Die geringfügige Dehnung der Filmoberfläche beim Vorgang des Abreißens haben wir in Kauf genommen. Es handelt sich bei den Meßpunkten der verschiedenen Konzentrationen um voneinander unabhängige Messungen. An der Streuung der Einzelmessungen erkennt man die Reproduzierbarkeit der Messungen. Wichtig für die Erzielung reproduzierbarer Kurven war die Berücksichtigung der zeitlichen Änderung der Oberflächenspannung, die davon herrührt, daß der Oberflächenfilm Zeit zu seiner Ausbildung benötigt. Wie schon von

[11]) Amagat, E. H., Ann. Chimie Physique, Soc. 6, **29**, 68 (1893).

[12]) Lenard, Ph., l. c.

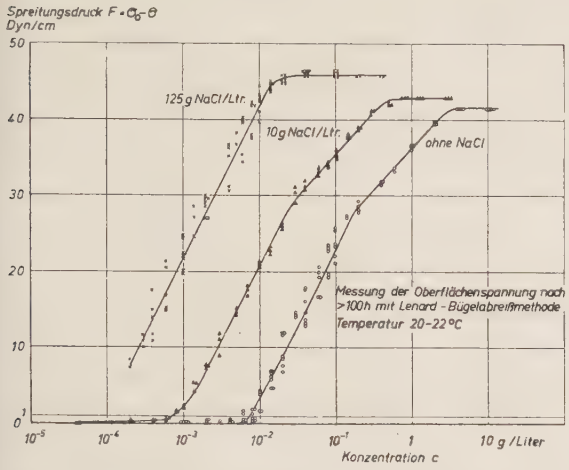



Abb. 6 Konzentrationsabhängigkeit des Spreitungsdruckes von dibutylnaphthalinsulfosaurem Natrium in wäßriger Lösung und bei verschiedenen Elektrolytgehalten

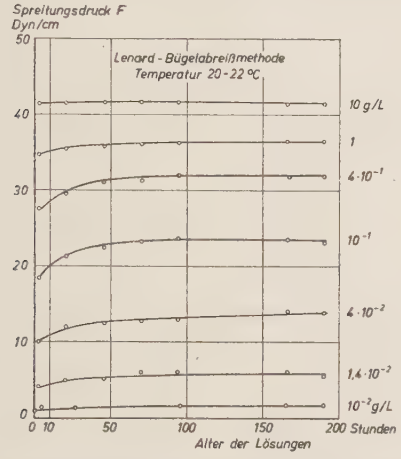



Abb. 7 Konzentrationsabhängigkeit der zeitlichen Änderung des Spreitungsdruckes von wäßrigen Lösungen von dibutylnaphthalinsulfosaurem Natrium

Adam und Shute[13]) festgestellt wurde, ist dieser Vorgang bei niederen Konzentrationen oberflächenaktiver Substanzen sehr langsam.

Bei den vorliegenden Messungen an dibutylnaphthalinsulfosaurem Natrium war es teilweise nötig, die Lösungen über einen Zeitraum von ca. 100 Stunden zu beobachten, um sicher zu sein, daß sich Lösungsgleichgewicht eingestellt hatte (Abb. 7). Während dieses langen Zeitraumes darf sich die Oberflächenspannung des reinen Lösungsmittels nicht spontan ändern, damit besonders die kleinen Spreitungsdrucke der stark verdünnten Lösungen nicht gefälscht werden. Es war daher nötig, jede einzelne Flüssigkeitsschale mit reinem Lösungsmittel ($2\times$ dest. $H_2O$) gefüllt, über einen Zeitraum von etwa 100 Stunden auf Konstanz der Oberflächenspannung zu prüfen, um festzustellen, ob die Reinheit der Schalen und des Lösungsmittels hinreichend war. Erst dann wurde die Substanz den Schalen mittels einer Bürette zugegeben. Auf die Erfassung des Kurvenverlaufs bei niederen Spreitungsdrucken bzw. niederen Konzentrationen wurde besonderer Wert gelegt, da hier am ehesten die Voraussetzungen für die Gültigkeit der Gibbsschen Gleichung in der von uns angeschriebenen Form gegeben sind. Verwendet wurden Kristallisierschalen ($\phi$ 90 mm) mit abgeschliffenem Rand zur staubfreien Bedeckung mit Glasplatten. Erst durch diese verschiedenen Maßnahmen wurden die Kurven reproduzierbar und lagen die Meßpunkte genügend definiert, um den Kurvenverlauf hinreichend genau bestimmen zu können (Abb. 6).

Bis zur Konzentration $0{,}7\cdot 10$-g/L*) nimmt der Spreitungsdruck nur langsam zu. Im Gebiet von $10^{-2}$ bis $10^{-1}$ g/L folgt ein steiler, im logarithmischen Maßstab praktisch linearer Anstieg, dem sich, getrennt durch einen Knick der Kurve, ein weniger steiler, linearer Bereich anschließt. Danach folgt ein horizontaler Verlauf der Kurve, d. i. ein konst. oberer Grenzwert des Spreitungsdruckes, der dem unteren Grenzwert der Oberflächenspannung entspricht. Aus dem horizontalen Verlauf des oberen Grenzwertes des Spreitungsdruckes ist nach Befunden von Shedlovsky, Ross u. Miles[14]) zu schließen, daß das Präparat frei von oberflächenaktiven Verunreinigungen ist.

Entsprechende Messungen der Konzentrationsabhängigkeit des Spreitungsdruckes haben wir auch noch bei einem Elektrolytzusatz von 10 und 125 g/L NaCl durchgeführt (Abb. 6), wobei sich zeigt, daß der Verlauf der Kurven mit und ohne Elektrolyt weitgehend parallel ist. Die Kurven sind in das Gebiet niederer Konzentrationen gerückt, entsprechend einer Erhöhung der Oberflächenaktivität. Darüber hinaus liegt der obere Grenzwert des Spreitungsdruckes bei Elektrolytzusatz höher, da die Oberflächenspannung der reinen Elektrolytlösung größer ist als die des reinen Wassers, die unteren Grenzwerte der Oberflächenspannung der Lösungen mit und ohne Elektrolyt aber gleich sind. Bei den Konzentrationen $< 10^{-4}$ g/Liter lassen sich kaum brauchbare Messungen durchführen, da sich hier die tatsächlichen Volumkonzentrationen von den eingewogenen Konzentrationen unterscheiden. Die Ursache hierfür ist, daß der

*) g/L = g/Liter

[13]) Adam, N. K. und H. L. Shute, Trans. Farad. Soc. **34**, 758 (1938); E. Bartholomé und K. Schäfer, l. c.

[14]) Miles, G. O. u. L. Shedlovsky, J. Phys. Chem. **48**, 57 (1944); G. O. Miles, J. Ross u. L. Shedlovsky, J. Phys. Chem. **49**, 93 (1945); L. Shedlovsky, J. Ross und C. W. Jakob, J. Coll. Sci. **4**, 25 (1949).

auf der Oberfläche befindliche Teil der Substanz von der gleichen Größenordnung ist wie der im Inneren der Lösung befindliche.

Der von uns festgestellte Knick im Kurvenverlauf deutet auf eine hier einsetzende Änderung des Lösungszustandes hin. Aus Molekulargewichtsbestimmungen mittels Gefrierpunktserniedrigung in Wasser ist zu schließen, daß dibutylnaphthalinsulfosaures Natrium in dem Konzentrationsgebiet (< 0,1 g/L) unterhalb des Knickes molekulardispers gelöst und völlig dissoziiert ist. Man ist also berechtigt, die für ideale Lösungen gültige Form der Gibbsschen Gleichung (2) auf das Kurvenstück bis zu dem Knickpunkt anzuwenden. Die Dissoziation des Moleküls braucht in erster Näherung nicht berücksichtigt zu werden, da gegenüber der starken Kapillaraktivität des Anions mit seinem organischen Rest und seiner Sulfogruppe die Kapillarinaktivität des Kations $Na^+$ vernachlässigt werden kann. Die Belegungsdichte der adsorbierten Netzmittelmoleküle ist nach (2) bis auf den Faktor 0,4343/kT gleich der Änderung des Spreitungsdruckes mit dem Logarithmus der Konzentration.

Die aus der Gibbsschen Gleichung durch Tangentenbildung gewonnenen Werte für die Belegungsdichte N in Abhängigkeit vom Spreitungsdruck sind in Abb. 5 als Kreuze eingetragen, und man sieht, daß diese Werte gut mit denen übereinstimmen, die durch Spreitung auf konzentrierten Elektrolytlösungen gewonnen sind.

Der linear ansteigende Teil der Kurve zwischen $10^{-2}$ und $10^{-1}$ g/L, der einem Zustand adsorptiver Sättigung entspricht, ergibt einen Flächenbedarf von 44 Å². Dieser Wert stimmt gut überein mit dem von uns mit der Langmuir-Waage gefundenen Wert des Eigenflächenbedarfs J = 45,6 Å².

Aus der Steigung der Kurve in dem auf den Knick folgenden linearen Bereich (Abbild. 6) würde man formal den nahezu doppelt so großen Wert von 84 Å²/Molekül für den Flächenbedarf errechnen. Es ist aber anzunehmen, daß der Zustand adsorptiver Sättigung mit seinem Flächenbedarf von 44 Å²/Molekül auch in diesem Gebiet vorliegt. Dies zwingt zu der Annahme, daß sich der Zustand der Lösung vom Knickpunkt an ändert im Sinne einer hier beginnenden Mizellbildung. Im vorliegenden Fall, wo sich die Steigung der Kurve vor und nach dem Knick nahezu wie 2:1 verhält, würde eine Aktivität der Lösung, die vom Knick an mit $c^{1/2}$ (Wurzel aus der Konzentration) fortschreitet, bei Anwendung der Gibbsschen Gleichung wieder zu dem Wert 44 Å²/Molekül der adsorptiven Sättigung führen.

Der Knick, der zum ausschließenden horizontalen Kurvenast führt, dürfte in einem Instabilwerden des Filmes begründet sein.

Aus dem parallelen Verlauf der F (c)-Kurve bei einem Elektrolytzusatz von 10 g/L (Abb. 6) ist zu schließen, daß der Elektrolytzusatz in der Lösung keinen Einfluß auf die Zustandsgleichung des Filmes hat. Durch den Elektrolytzusatz wird lediglich die Oberflächenaktivität erhöht, d. h. die Kurve nach niedrigeren Konzentrationen verschoben.

Anstatt die Messungen der Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung bzw. des Spreitungsdruckes mittels der Gibbsschen Gleichung durch Tangentenbildung auf die Gewinnung der Zustandsgleichung hin auszuwerten und so eine eventuelle Übereinstimmung mit der mit der Langmuir-Waage gemessenen Zustandsgleichung zu prüfen, kann man auch noch einen anderen Weg einschlagen, der die wenig genaue Tangentenbildung vermeidet.

Wie schon von Schofield und Rideal[15]) ausgeführt, läßt sich ein mathematischer Ausdruck für die Konzentrationsabhängigkeit des Spreitungsdruckes dadurch gewinnen, daß man in der Gibbsschen Gleichung die Größe N durch Größen der Zustandsgleichung des Oberflächenfilmes ersetzt. Im Falle der Gültigkeit einer Zustandsgleichung der Form (1) erhält man nach einfacher Integration:

$$\log c + \text{const.} = \frac{0{,}4343}{kT} \cdot J \cdot F + L \log F. \qquad (3)$$

Die Bedeutung der auftretenden Größen ist aus dem Vorhergehenden bekannt. Die Zahlenwerte der Konstanten J und L übernehmen wir aus den Messungen mit der Langmuir-Waage. Die Integrationskonstante const. = log 1/c* läßt sich bei Kenntnis von J und L aus einem Punkt der Kurve der Konzentrationsabhängigkeit des Spreitungsdruckes bestimmen, die Größe 1/c* ist dann ein Maß für die Oberflächenaktivität der Substanz. Für dibutylnaphthalinsulfosaures Natrium ist $c^* = 0{,}65_5 \cdot 10^{-2}$ g/L, und diese Konzentration entspricht derjenigen, bei der der praktisch linear ansteigende

[15]) Schofield, R. K. und E. K. Rideal l. c.

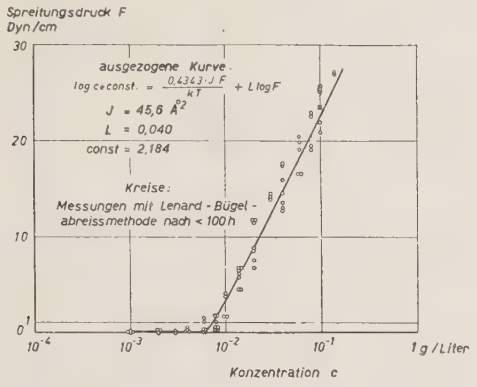



Abb. 8 Vergleich der Messung der Konzentrationsabhängigkeit des Spreitungsdruckes von wäßrigen dibutylnaphthalinsulfosauren Natrium-Lösungen mit der Theorie

Teil der Kurve in Rückwärtsverlängerung die log c-Achse schneidet. Der durch die Gleichung (3) gegebene Kurvenverlauf ist in Abb. 8 wiedergegeben, wobei die Größen J = 45,6 Å² und L = 0,040, wie schon bemerkt, aus Messungen mit der Langmuir-Waage stammen. Diese Kurve ist ausgezogen, und unsere Meßwerte aus Abb. 6 sind als Kreise eingetragen. Man sieht, daß durch die Gleichung (3) mit den 3 Konstanten J, L und c* die Meßwerte bis zu dem Knick bei $10^{-1}$ g/L gut wiedergegeben werden. Es sei hier erwähnt, daß unsere Messungen der Konzentrationsabhängigkeit des Spreitungsdruckes durch die bekannte v. Szyszkowskische Gleichung[16])

$$F = \sigma_0 - \sigma = a \log (1 + bc) \qquad (4)$$

mit ihren 2 Konstanten a und b nicht wiedergegeben werden kann. Die Bedeutung der auftretenden Größen ist: F Spreitungsdruck, $\sigma_0$ Oberflächenspannung des reinen Lösungsmittels, $\sigma$ Oberflächenspannung der Lösung, c Volumenkonzentration und a u. b Konstanten. Dies ist darin begründet, daß ihr eine Adsorptionsisotherme von der Form der Langmuirschen zu Grunde liegt[17]), die bei niederen Belegungsdichten zur Zustandsgleichung des zweidimensionalen idealen Gases führt:

$$F A = k T, \qquad (5)$$

während der Gleichung (3) bei niederen Belegungsdichten eine Gleichung der Form

$$F A = L k T; L \leqq 1$$

entspricht.

## Diskussion

Aus dem Befund, daß unsere Messungen der Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung bzw. des Spreitungsdruckes durch Gleichung (3) gut wiedergegeben werden, wobei die Größen J und L aus unabhängigen Spreitversuchen auf Elektrolytlösungen stammen, geht hervor, daß die Zustandsgleichungen für einen monomolekularen Film auf einem Elektrolyten und auf einer rein wäßrigen Lösung identisch sind. Der Elektrolytgehalt übt also keinen maßgebenden Einfluß auf das Zustandsdiagramm des Filmes aus. Dies dürfte so zu deuten sein, daß für das Zustandsdiagramm vorzugsweise die mit der Flüssigkeit nicht in Berührung kommenden hydrophoben, organischen Gruppen des Moleküls maßgebend sind.

Durch die Übereinstimmung wird nachträglich die Methode gerechtfertigt, die Langmuir-Waage mit einem Elektrolyten als Trogflüssigkeit zur verhältnismäßig bequemen Bestimmung von zweidimensionalen Zustandsdiagrammen von ionogen oberflächenaktiven Substanzen zu benützen. Der Weg über die Gibbssche Gleichung ist weniger einfach.

Der Wert des Eigenplatzbedarfes J = 45,6 Å² für dibutylnaphthalinsulfosaures Natrium legt die Annahme nahe, daß der Naphthalinring des Moleküls bei adsorptiver Sättigung, also auf dem linear ansteigenden Teil der F (c)-Kurve senkrecht auf der Flüssigkeitsoberfläche steht. Eine Ausmessung an einem Stuart-Modell ergibt für den entsprechenden Molekülquerschnitt einen Wert von praktisch dem gleichen Betrag, wobei die Lage der Butylreste so angenommen ist, daß sie den geringstmöglichen Raum einnehmen. Nach Adam[18]) beansprucht eine einzelne, auf der Flüssigkeit senkrecht stehende p-substituierte Oxyphenylgruppe einen Platzbedarf von 24 Å², also etwa die Hälfte unseres Wertes J = 45,6 Å². Für einen auf der Flüssigkeitsoberfläche liegenden Naphthalinring erhält man aus Stuart-Modellen einen dreimal größeren Flächenbedarf als den von uns festgestellten.

Methodisch ähnliche Untersuchungen hat Brady[19]) an $C_{12}$-, $C_{14}$-, $C_{16}$- und $C_{18}$-Natriumalkylsulfaten, ferner an Natriumlaurylsulfonat, „Aerosol OT" (Natriumsalz eines Diesters der Sulfobernsteinsäure) und (N-

[16]) v. Szyszkowski, B., Z. physik. Chem. **64**, 385 (1908).
[17]) Siehe dazu A. Eucken, Lehrbuch der chem. Phys. Band $II_2$ (Leipzig 1944), S. 1265 ff.
[18]) Adam, N. K., l. c. s. 50
[19]) Brady, A. P., l. c.

Acyläthanolaminoformylmethyl)-pyridiniumchlorid durchgeführt. Für die Filme all dieser Substanzen, mit Ausnahme der $C_{16}$- und $C_{18}$-Natriumalkylsulfate, findet er einen expandierten Zustand mit einer von (1) verschiedenen Zustandsgleichung. Lediglich die beiden Ausnahmen scheinen einem kondensierten Zustand näher zu stehen mit ihrem steileren Anstieg des Spreitungsdruckes bei kleiner werdendem Platzbedarf. Brady allerdings spricht die Zustandsdiagramme dieser beiden Ausnahmen nicht als dem kondensierten Zustand zugehörig an, sondern deutet sie auf Grund der Beobachtung eines Einflusses des Alters der Filme als Nichtgleichgewichtszustände, mit der Tendenz, in den expandierten Zustand überzugehen. In Abweichung von unseren Befunden ergibt bei Brady eine gleichzeitige Bestimmung der Zustandsgleichung auf der Langmuir-Waage mit Elektrolyt als Trogflüssigkeit und mit der Gibbsschen Gleichung an Natriumlaurylsulfat keine Übereinstimmung, sondern die mit der Gibbsschen Gleichung festgestellten Flächenbedarfe werden doppelt so groß gefunden. Dies hat seinen Grund darin, daß Brady es als notwendig erachtet, wegen der Dissoziation des ein- einwertigen Kolloidelektrolyten Natriumlaurylsulfat zusätzlich einen Faktor 2 an der Gibbsschen Gleichung anzubringen. Wegen der Kapillarinaktivität des Kations $Na^+$ ist dies aber nicht verständlich.

In diesem Zusammenhang ist auf mehrere sorgfältige Arbeiten von Seelich[20]) und Mitarbeitern hinzuweisen, in denen die Grenzflächenfilme von Fettsäuren an der Grenzfläche organisches Lösungsmittel gegen Wasser bzw. gegen eine Pufferlösung mittels der Gibbsschen Gleichung untersucht werden. Für die niederen Fettsäuren, z. B. Capron- und Caprinsäure, findet er den expandierten Zustand mit einem Flächenbedarf von 30—40 Å² bei adsorptiver Sättigung. Bei den höheren Fettsäuren, z. B. Stearin- und Arachinsäure, dagegen wird bei Zimmertemperatur der kondensierte Zustand mit einem Flächenbedarf von 20—25 Å² bei adsorptiver Sättigung festgestellt, der allerdings bei Temperaturerhöhung in den expandierten Zustand übergehen kann. Bei dem kondensierten Zustand an der Grenzfläche organisches Lösungsmittel/Wasser handelt es sich um parallele Orientierung und engste Packung der Moleküle, wie wir sie von der Grenzfläche Luft/Lösung her kennen. Bei dem expandierten Zustand dagegen nimmt Seelich zur Deutung des erhöhten Platzbedarfes an, daß eine Solvatation des Kohlenwasserstoffrestes durch das organische Lösungsmittel stattfindet.

[20]) Seelich, F., Mh. Chemie **79**, 338, 348 (1948). — Seelich, F. u. F. Hendler, Mh. Chemie **81**, 213 (1950). — Seelich, F., Öst. Chem. Z. **49**, 114 (1948).

## Zusammenfassung

Als Resultat der vorstehenden Untersuchungen ergibt sich, daß die Zustandsgleichung des Oberflächenfilmes wasserlöslicher, ionogen oberflächenaktiver Netzmittel auf einer Langmuir-Waage mit einem Elektrolyten als Trogflüssigkeit bestimmt werden kann. Die Zustandsgleichung verschiedener von uns gemessener Netzmittel hat die Form

$$FA = FJ + LkT,$$

und die Kurve der Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung wird gut durch die Gleichung

$$\log c + \text{const.} = \frac{0{,}4343}{kT} J \cdot F + L \cdot \log F$$

wiedergegeben, falls das Netzmittel in dem betreffenden Konzentrationsgebiet in molekulardisperser Verteilung vorliegt. Diese letztere Beziehung ist für die Charakterisierung von Netzmitteln durch physikalische Konstanten von Bedeutung.

Herrn Dr. E. Bartholomé vom Ammoniaklaboratorium der BASF und Herrn Prof. Dr. Klaus Schäfer von der Universität Heidelberg danke ich für mir wertvolle Besprechungen. Herrn Chemotechniker Wilhelm Spoor danke ich für seine verständnisvolle Mitarbeit.

## Anmerkung bei der Korrektur:

Nach Abschluß der Arbeit wurde ich auf Untersuchungen von H. M. Scholberg, J. Physic. Coll. Chemistry **54**, 107 (1950) aufmerksam, in der besonders bei „Tergitolen“ (Schwefelsäureester verzweigter $C_8$-, $C_{14}$- und $C_{18}$-Alkohole) ein ganz analoger Knick im Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung festgestellt wird, wie wir ihn bei dibutylnaphthalinsulfosaurem Natrium fanden. Scholberg deutet den Knick auch mit beginnender Mizellbildung.

*Sheila Dhar Institut für Bodenkunde, Universität Allahabad, Allahabad Indien*

# Der Einfluß des Wasserstoffions auf die Koagulation von Kolophoniumsolen durch Elektrolyte*)

*Von S. P. Mitra*

(Eingegangen am 20. August 1951)

Der Einfluß von Wasserstoffionen auf die Koagulation verschiedener Sole wurde mehrfach untersucht: Ghosh und Dhar (1) ermittelten den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Koagulation von Preußisch-Blau- und Arsentrisulfid-Solen. Sie beobachteten, daß vorheriger Säurezusatz das Sol gegen Elektrolyte instabil macht. Zur Koagulation des Sols werden einzeln geringere Kaliumchlorid- und Kaliumnitratmengen benötigt, als berechnet, bei der Koagulation mit einer Mischung der Salze dagegen größere. Der ausgeprägte Einfluß der Wasserstoffionen auf die Koagulation derartiger hydrolysierbarer Sole (2), — wie Preußisch-Blau, Kupfer-ferrozyanid, Arsentrisulfid etc. — wurde hierbei der Hydrolyse des Arsentrisulfids nach der Gleichung $As_2S_3 + 3\,H_2O \rightarrow As_2O_3 + 3\,H_2S$ zugeschrieben.

Bhatnagar und Rao (3) beobachteten ferner, daß Arsentrisulfid mit Wasser nach folgender Gleichung reagiert:

$$x\,As_2S_3 + y\,H_2O = (As_2S_3)_x^{yOH} + y\,H^+.$$

Diese Hydrolyse stabilisiert das Sol gegen Elektrolyte. Die Gegenwart von Wasserstoffionen macht das Sol infolge Hydrolysenhemmung instabil. Daher wird die Anwesenheit geringer Mengen von Hydroxylionen die Hydrolyse unterstützen und das Sol gegen Elektrolyte stabilisieren. Lindner und Picton (4) konnten diesen Effekt bestätigen. Ghosh und Dhar (5) haben bei der Koagulation von Arsentrisulfid durch Kaliumchlorid in Gegenwart von Kaliumoxalat, Kaliumzitrat, Kaliumtartrat, Natriumbenzoat, Kaliumbikarbonat und von Natriumnitrit, sowie bei der Koagulation von negativ geladenem Eisen-(III)-hydroxyd, Chrom-(III)-hydroxyd und Antimontrisulfid durch Kaliumchlorid in Gegenwart von Kaliumoxalat, -zitrat und -tartrat sowie Natriumazetat beobachtet, daß zur Koagulation der Sole in Gegenwart von Kaliumzitrat etc. in jedem Falle größere Mengen Kaliumchlorid benötigt werden, als bei Koagulation mit Kaliumchlorid allein. Salze wie Kaliumoxalat, Kaliumtartrat etc. sind in Lösung hydrolysiert und liefern Hydroxylionen, die die Sole stabilisieren.

Die bei Harzsolen erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 bis 7 mitgeteilt.

Die bei der Koagulation von Harzsolen erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß weit kleinere Mengen von Elektrolyten wie K Cl, Na Cl, $BaCl_2$, $CaCl_2$ etc. benötigt werden, um das Sol in Gegenwart von Säure zu koagulieren, am ausgeprägtesten für eine Mischung von H Cl und K J. Allgemein sind die Abweichungen um so ausgeprägter, wenn das Sol durch Mischungen zweier einwertiger Ionen anstatt mit Mischungen aus ein- und zweiwertigen koaguliert wird. Weiter ist die zur Koagulation des Sols benötigte Menge Na $CH_3COO$ in Gegenwart von H Cl kleiner als der berechnete Wert ist, ein Wert, der noch kleiner als der mit zwei monovalenten Ionen ist. Bei der Koagulation durch $Al(NO_3)_3$ in Gegenwart von H Cl wurde dagegen mehr als die berechnete Menge $Al(NO_3)_3$ verbraucht.

Diese Tatsachen können leicht so erklärt werden, daß das kolloide Harz in Wasser schwach sauer ist. Es tritt eine schwache Hydrolyse des Harzes in eine Anzahl isomerer Säuren der allgemeinen Formel $C_{20}H_{30}O_2$ ein. Abietin-, Pimar- und Sylvin-säure sind einige der wichtigeren hierbei gebildeten Harzsäuren. Die komplexen Anionen dieser Harzsäuren werden von dem Harzsol bevorzugt adsorbiert und stabilisieren so das Sol. Infolgedessen läßt eine Hemmung dieser Hydrolyse in Harzsäuren durch Zusatz anderer Säuren das Sol instabil werden, und es werden bei Anwesenheit von Säuren geringere Mengen eines Elektrolyten erforderlich sein als die berechneten. Damit sind also die mit Salzsäure und anderen ein- und zweiwertigen, fällenden Ionen erhaltenen Ergebnisse erklärt. Na $CH_3COO$ hydrolisiert in Lösung, und die Hydroxylionen unterstützen die Eigen-Hydrolyse des Harzes. Daher wird das Sol stabilisiert. Bei $NaCH_3COO$ sind aber die Differenzen weniger ausgeprägt. Wird das Sol durch Mischungen wie

*) Übersetzt von Dipl. Chem. Otto Broens.

H Cl und Al $(NO_3)_3$ etc. koaguliert, so wird die Hydrolyse durch die Gegenwart des Wasserstoffions der Säure gehemmt. Die verhältnismäßig geringe Zahl an Wasserstoffionen, die aus der durch die Säuregegenwart zurückgedrängten Hydrolyse des Salzes stammen, können nicht in die Hydrolyse des Sols eingreifen. Daher beobachtet man bei Mischungen von H Cl und $Al(NO_3)_3$ einen gut ausgeprägten Ionen-Antagonismus; das Verhältnis der Koagulationsstärken von Al- und H-Ionen beträgt etwa 16.

Es gibt also zwei für die Koagulation der Harzsole wesentliche Faktoren: 1. In Gegenwart von H Cl ist die Hydrolyse der Sole blockiert und sie sind instabil geworden. 2. Ionen, die die gleiche Ladung wie das Sol tragen, werden absorbiert, wodurch sich das Sol bei der Koagulation durch Mischungen wie etwa K Cl und $Ba Cl_2$ ungewöhnlich verhält. Mit anderen Worten: Die Sole werden gegen bi- und trivalente Ionen durch Zusatz geringer Mengen K Cl, Li Cl etc. stabilisiert.

Infolge der ausgeprägten Hydrolysehemmung wird beim Harz das Sol durch die Gegenwart von Salzsäure erheblich unbeständiger gegen Elektrolyte. Hinzu kommt, daß das Verhältnis der Koagulationsstärken von Ba- und K-Ionen etwa 35, während das von Ba- und H-Ionen nur 3 beträgt. Dieser Faktor, zusammen mit der Tatsache, daß die Gegenwart von Säuren die Harzsole unstabil macht, erklärt, warum in Gegenwart von Salzsäure weit kleinere Mengen zweiwertiger Ionen wie Ba, Sr, Mg etc. benötigt werden, um das Sol zu koagulieren, trotzdem man bei der Koagulation von Harz durch Mischungen, wie $BaCl_2$ und KCl, $MgCl_2$ und KCl, einen beträchtlichen Ionenantagonismus beobachtet.

Die Ergebnisse stimmen mit den von Ghosh und Dhar bei der Koagulation von $As_2S_3$ und $Sb_2S_3$-Solen erhaltenen überein. Bender (6) hat bei Mastixsolen genau ähnliche Ergebnisse erhalten.

Kolophoniumsole absorbieren in beträchtlichem Maße Ionen gleicher Ladung wie das Sol. Daher sind die großen Unterschiede in den Fällungswerten verschiedener Elektrolyte auch zwei Gründen zuzuschreiben: 1. Der verschieden starken Adsorption von Anionen und 2. der teilweisen Hydrolyse einiger leicht hydrolysierbarer Salze wie Na $CH_3COO$. Der erste Grund wurde von Tartar Gailey (7) vollständig übersehen, und der Einfluß des Wasserstoffions bei der Koagulation von Mastixsolen wurde überbetont. Bei einer Untersuchung über die Koagulation von Mastixsolen durch Säuren in Gegenwart von Salzen wie K Cl etc. haben Michaelis und Hirabayashi (8), und nach einer Untersuchung der Koagulation kolloiden Tons hat Bradfield (9) gefolgert, daß Anionen nicht, wie Tartar und Gailey schlossen, ganz ohne Einfluß seien. Brigg's (10) Ergebnis bei der Koagulation positiv geladenen Aluminiumhydroxyds und Weir's (11) Ergebnis bei der Koagulation von Preußisch Blau-Sol führen uns zu der gleichen Schlußfolgerung.

Literaturverzeichnis

1) Ghosh und Dhar, J. Phys. Chem. **29,** 659 (1925); **30,** 830 (1926); Kolloid-Z. **36,** 129 (1925).
2) Ghosh und Dhar, loc. cit.
3) Bhatnagar und Rao, Kolloid-Z. **33,** 159 (1923).
4) Linder und Picton, J. Chem. Soc. **87,** 1926 (1905).
5) Ghosh und Dhar, Kolloid-Z. **34,** 262 (1924).
6) Bender, Ibid. **14,** 255 (1914).
7) Tartar und Gailey, J. Am. Chem. Soc. **44,** 2122 (1922).
8) Michaelis und Hirabayashi, Kolloid-Z. **30,** 209 (1922).
9) Bradfield, J. Am. Chem. Soc. **45,** 1243 (1923).
10) Briggs, J. Phys. Chem. **21,** 198 (1917).
11) Weir, J. Chem. Soc. **427,** 2245 (1925).

Konzentration des Sols = 7,76 g Harz pro Liter.
Volumen des jeweils entnommenen Sols = 2 ccm.
Gesamtvolumen = 10 ccm.
Beobachtungszeitpunkt = 1 Stunde nach dem Elektrolytzusatz.

Tabelle 1

Koagulation mit einer Mischung von Salzsäure und Kaliumchlorid

| Zusatz in ccm an n/100 Salzsäure | Anzahl ccm Kaliumchloridlösung für die vollständige Koagulation | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Beobachtet | Berechnet | Differenz | % Differenz |
| 0 | 1,20 n/1 | — | — | — |
| 1,1 | 0 | — | — | — |
| 0,1 | 5,70 n/10 | 10,90 n/10 | −5,20 n/10 | −47,7 |
| 0,2 | 5,00 | 9,80 | −4,80 | −50,0 |
| 0,3 | 4,30 | 8,70 | −4,40 | −50,5 |
| 0,4 | 3,60 | 7,60 | −4,00 | −52,6 |
| 0,5 | 3,30 | 6,50 | −3,50 | −53,8 |

Tabelle 2

Koagulation mit einer Mischung von Salzsäure und Kaliumbromid

| Zusatz in ccm an n/100 Salzsäure | Anzahl ccm Kaliumbromidlösung für die vollständige Koagulation | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Beobachtet | Berechnet | Differenz | % Differenz |
| 0 | 1,10 n/1 | — | — | — |
| 1,1 | 0 | — | — | — |
| 0,1 | 5,00 n/10 | 10,10 n/10 | −5,00 n/10 | −50,0 |
| 0,2 | 3,80 | 9,00 | −5,20 | −52,0 |
| 0,3 | 2,70 | 8,00 | −5,30 | −53,0 |
| 0,4 | 1,50 | 7,00 | −5,50 | −55,0 |
| 0,5 | 0,20 | 6,00 | −5,80 | −58,0 |

Tabelle 3

Koagulation mit einer Mischung von Salzsäure und Kaliumjodid

| Zusatz in ccm an n/100 Salzsäure | Anzahl ccm Kaliumjodidlösung für die vollständige Koagulation | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Beobachtet | Berechnet | Differenz | % Differenz |
| 0 | 1,20 | — | — | — |
| 1,1 | 0 | — | — | — |
| 0,1 | 5,30 n/10 | 10,90 n/10 | −5,60 n/10 | −51,4 |
| 0,2 | 4,60 | 9,80 | −5,20 | −53,1 |
| 0,3 | 3,90 | 8,70 | −4,80 | −55,2 |
| 0,4 | 3,30 | 7,60 | −4,30 | −56,6 |
| 0,5 | 2,60 | 6,50 | −3,90 | −60,0 |

Tabelle 4

Koagulation mit einer Salzsäure-Natriumchloridmischung

| Zusatz in ccm an n/100 Salzsäure | Anzahl ccm Natriumchloridlösung für die vollständige Koagulation | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Beobachtet | Berechnet | Differenz | % Differenz |
| 0 | 1,65 n/1 | — | — | — |
| 1,1 | — | — | — | — |
| 0,1 | 8,50 n/10 | 15,00 n/10 | −6,50 n/10 | −43,3 |
| 0,2 | 7,50 | 13,50 | −6,00 | −44,4 |
| 0,3 | 6,50 | 12,00 | −5,50 | −45,8 |
| 0,4 | 5,50 | 10,50 | −5,00 | −47,6 |
| 0,5 | 4,50 | 9,00 | −4,50 | −50,0 |

Tabelle 5

Koagulation mit einer Salzsäure-Ammoniumchloridmischung

| Zusatz in ccm an n/100 Salzsäure | Anzahl ccm Ammoniumchlorid für die vollständige Koagulation | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Beobachtet | Berechnet | Differenz | % Differenz |
| 0 | 0,90 n/1 | — | — | — |
| 1,1 | 0 | — | — | — |
| 0,1 | 4,55 n/10 | 8,18 n/10 | −3,63 n/10 | −44,0 |
| 0,2 | 3,85 | 7,36 | −3,51 | −47,0 |
| 0,3 | 3,35 | 6,54 | −3,19 | −48,8 |
| 0,4 | 2,80 | 5,72 | −2,92 | −50,7 |
| 0,5 | 2,20 | 4,90 | −2,70 | −55,1 |

Tabelle 6

Koagulation mit einer Salzsäure-Kaliumnitratmischung

| Zusatz in ccm an n/100 Salzsäure | Anzahl ccm Kaliumnitratlösung für die vollständige Koagulation | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Beobachtet | Berechnet | Differenz | % Differenz |
| 0 | 1,05 n/1 | — | — | — |
| 1,1 | 0 | — | — | — |
| 0,1 | 4,75 n/10 | 9,54 n/10 | −4,79 n/10 | −50,3 |
| 0,2 | 4,15 | 8,58 | −4,43 | −51,6 |
| 0,3 | 3,40 | 7,62 | −4,22 | −55,3 |
| 0,4 | 2,80 | 6,66 | −3,86 | −57,9 |
| 0,5 | 2,10 | 5,70 | −3,60 | −63,2 |

Tabelle 7

Koagulation mit einer Mischung von Salzsäure und Lithiumchlorid

| Zusatz in ccm an n/100 Salzsäure | Anzahl ccm Lithiumchloridlösung für die vollständige Koagulation | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Beobachtet | Berechnet | Differenz | % Differenz |
| 0 | 2,00 n/1 | — | — | — |
| 1,1 | 0 | — | — | — |
| 0,1 | 11,00 n/10 | 18,20 n/10 | −7,20 n/10 | −39,5 |
| 0,2 | 8,00 | 16,40 | −7,60 | −46,3 |
| 0,3 | 7,30 | 14,60 | −7,30 | −50,0 |
| 0,4 | 6,00 | 12,80 | −6,80 | −53,1 |
| 0,5 | 4,80 | 11,00 | −6,20 | −56,4 |

*Sheila Dhar Institut für Bodenkunde, Universität Allahabad, Allahabad, Indien*

# Ionenantagonismus bei der Koagulation von Harzsolen durch Mischungen verschieden valenter Elektrolyte*)

*Von S. P. Mitra*

(Eingegangen am 20. August 1951)

Linder und Picton(1), Freundlich (2), Blake(3), Weiser(4) und Dhar und Ghosh(5) haben die Koagulation einiger Sole durch Mischungen von Elektrolyten untersucht. Koaguliert man ein Sol mit einer Mischung, in der ein an das Sol adsorbierbares Ion von gleicher Ladung wie das Sol ist, so kann man, wie Dhar und Gosh, feststellen, daß von einem gewissen Elektrolyten in Gegenwart eines anderen eine größere Menge zur Koagulation benötigt wird.

Diese Erscheinung erklärt Weiser a) durch den Einfluß eines jeden der fällenden Ionen auf die Adsorption des anderen.

b) Durch die stabilisierende Wirkung des Ions, das dieselbe Ladung wie das Kolloid besitzt.

Auf Grund der Weiserschen Ergebnisse finden wir, daß für $As_2S_3$, mittels eines einzigen Elektrolyten koaguliert, sich die zur Koagulation benötigten Elektrolytmengen verhalten wie: $LiCl : BaCl_2 = 50{,}5$, $LiCl : MgCl_2 = 46{,}6$.

Demzufolge sollte die Fällung eines Arsentrisulfidsols durch eine Lithiumchlorid-Bariumchloridmischung die größere Abweichung von den berechneten Werten aufweisen als die durch eine Lithiumchlorid-Magnesiumchloridmischung; denn die Koagulationsstärke des Magnesiumchlorids weicht nicht so sehr wie die des Bariumchlorids von der des Lithiumchlorids ab. Wir haben schon darauf hingewiesen, daß man ein additives Verhalten bei Elektrolytmischungen dann erhält, wenn die Koagulationsstärken der Elektrolyte von der gleichen Größenordnung sind.

Ähnlich schwierig ist es, mit Weiser zu verstehen, warum man bei der Koagulation von Arsentrisulfid mit einer Mischung von Bariumchlorid und Magnesiumchlorid additive Beziehungen erhält, da sich die Adsorptionen des Bariums und des Magnesiums gegenseitig beeinflussen würden.

Koaguliert man ein Mastixsol mit Kaliumchlorid, so wird Säure frei. Es scheint deshalb verständlich, daß negativ geladene Sole, die man mit einem Salz koaguliert hat, das Filtrat ansäuern, während positiv geladene Sole das Filtrat alkalisch werden lassen. Mastix trägt allerdings nur eine kleine Menge negativer Ladung, weshalb das Sol durch Adsorption sehr kleiner Mengen positiver Ionen leicht koaguliert. Gleichzeitig kann auch der Niederschlag negative Ionen — wegen der chemischen Affinität des Sols zu ihnen — adsorbieren und sich wieder in ein negativ geladenes Sol umwandeln.

Ionenantagonismus braucht sich nicht auf solche Sole, die durch Elektrolytmischungen mit stark verschiedenen Fällungsstärken koaguliert werden, zu beschränken. Ein gewisses Maß an Ionenantagonismus sollte auch wahrnehmbar sein, wenn Sole wie Arsen- oder Antimon-trisulfid durch Mischungen einwertiger Elektrolyte gefällt werden.

Der Autor hat nachgewiesen, daß ein sehr geringer Ionenantagonismus bei der Fällung von Harzsolen durch eine Mischung einwertiger Ionen auftritt. Wird die Fällung mit einer Mischung ein- und zweiwertiger, oder ein- und dreiwertiger, oder zwei- und dreiwertiger Ionen vorgenommen, so beobachtet man beträchtlichen Ionenantagonismus.

Es wurde schon früher gezeigt, daß das anomale Verhalten der Harzsole bei Verdünnung durch die Adsorption ähnlich geladener Ionen aus dem zugesetzten Elektrolyten herrührt. Weiter wurde gezeigt, daß die Anpassung an positive Ionen, die man bei Harzsolen beobachtet, ebenfalls ihren Grund in der Adsorption ähnlich geladener Ionen aus den zugesetzten Elektrolyten hat.

Weiser hat bei Arsen- und Dhar bei Antimontrisulfid gezeigt, daß durch die Gegenwart einwertiger Ionen wie Kalium und Lithium etc. die Adsorption von Barium an das Sulfid stark erniedrigt wird. Folglich ist das Fällungsverhalten einer Elektrolytmischung (Kaliumchlorid und Bariumchlorid) gegen Antimontrisulfid nicht additiv. Aber in Gegenwart von Kalium- und Lithiumionen ist eine vergleichsweise höhere Konzentration der zweiwertigen Ionen notwendig, um das Sulfidsol zu neutralisieren. Man beachte, daß die Adsorptionsabnahme zweiwertiger Ionen in Gegenwart

*) Übersetzt von Dipl. Chem. Otto Broens

einwertiger Elektrolyte nicht notwendigerweise eine allgemeine Erscheinung zu sein braucht. Es sind Beispiele, wie die Fällung von Eisen (III)- und Chrom (III)-hydroxyd, bekannt, bei denen ein anwesender Chlorionenüberschuß die Adsorption zweiwertiger Ionen nicht merklich beeinflußt.

Setzt man bei der Fällung von Harzsolen mit Elektrolytmischungen einige wenige Tropfen Kaliumchlorid zu, so findet gleichzeitig Adsorption der Kalium- und Chlorionen statt. Fällt man jetzt das Sol mit Bariumchlorid, so ist die Menge Bariumchlorid, die man für die vollständige Koagulation benötigt, größer als die bei Anwesenheit des Kaliumchlorids. Wir müssen also schließen, daß das Sol durch die Gegenwart kleiner Mengen Kaliumchlorid stärker stabilisiert wird als bei ihrer Abwesenheit, und das kann nur geschehen, wenn ein größerer Chlorionen- als Kaliumionenbetrag adsorbiert wird. Anders ausgedrückt: Setzt man einem Harzsol wenige Tropfen Kaliumchlorid zu, dann ist das Adsorptionsverhältnis der Kaliumionen zu den Bariumionen — wie wir schließen müssen — kleiner als eins. Da nun das Sol durch Kaliumchlorid tatsächlich gefällt werden kann, so müssen wir weiter schließen, daß bei der Fällungskonzentration oder bei höheren Elektrolytkonzentrationen das Adsorptionsverhältnis von Kalium- zu Chlorionen mit steigender Elektrolytkonzentration zunimmt. Von diesem Gesichtspunkt aus erscheint es ganz verständlich, daß, selbst wenn man ein Harzsol mit einer Mischung zweier einwertiger Elektrolyte fällt, ein gewisser Antagonismus wahrnehmbar sein sollte. Tatsächlich wurde dies bei der Fällung von Harzsol mit einer Mischung von Kaliumchlorid und -nitrat beobachtet.

Es gibt auf diesem Gebiet nur die Versuchsergebnisse von Linder und Picton über die Fällung von Arsentrisulfid mit einer Mischung von Salpetersäure und Kaliumsulfat. Aber anstatt weniger Tropfen haben sie auf einmal 2 ccm des stabilisierenden Elektrolyten zugesetzt. Es wurde schon auseinandergesetzt, daß das Adsorptionsverhältnis der positiven zu den negativen Ionen immer weiter zunimmt und bei der Fällungskonzentration größer als eins wird. Wenn also 2 ccm oder mehr stabilisierender Elektrolyt zuvor zugesetzt wird, dann kann das Adsorptionsverhältnis der positiven zu den negativen Ionen eins oder größer als eins sein. Deshalb wird das Sol durch den Zusatz überhaupt nicht stabilisiert, und es werden additive Werte erhalten. Notwendige Vorbedingung, den stabilisierenden Einfluß des ersten Elektrolyten auf das Sol zu entdecken, ist also, nur wenige Tropfen Elektrolyt zuzusetzen. Nur dann kann unter Umständen das Adsorptionsverhältnis der positiven zu den negativen Ionen kleiner als eins sein und deshalb das Sol stabilisiert werden.

Um die Solanpassung zu erklären, wurde beobachtet, daß das Harzsol Barium- und Chlorionen gleichzeitig adsorbiert, wenn man nur ein paar Tropfen Bariumchlorid dem Sol zusetzt. Deshalb wird, wenn man es dann z. B. mit Aluminiumnitrat fällt, die verwendete Aluminiumnitratmenge größer als berechnet sein, da das Sol durch die Adsorption einiger Chlorionen des Bariumchlorids etwas stabilisiert wurde. Das wird noch ausgeprägter in Erscheinung treten, wenn Harz durch eine Mischung von Bariumchlorid und Aluminiumnitrat oder von Magnesiumchlorid und Cernitrat gefällt wird. Denn die zweiwertigen Ionen besitzen keine wesentlich größere Fällungsstärke als einwertige, dreiwertige aber eine viel größere als zweiwertige. In Gegenwart einiger Tropfen Bariumchlorid wird also das Harz dadurch, daß es mehr Chlor- als Bariumionen adsorbiert, stabilisiert werden.

Schließlich müssen wir den Dissoziationsgrad zweiwertiger Elektrolyte in Gegenwart eines Überschusses einwertiger Elektrolyte berücksichtigen. Man benötigt etwa 60 mal mehr einwertiges als zweiwertiges Salz zur Fällung des Sols. Es wird also immer ein Überschuß an einwertigem Elektrolyt vorliegen, wenn man diese Sole durch Mischungen ein- und zweiwertiger Ionen fällt. D. h. der Dissoziationsgrad[6]) des zweiwertigen Elektrolyten wird durch einen Überschuß eines gemeinsamen Ions verringert werden, weshalb mehr zweiwertiger Elektrolyt zur Kolloidflockung erforderlich wäre.

Flockt man Harzsol mit Mischungen ein- und dreiwertiger fällender Ionen, wie Natriumchlorid und Aluminiumnitrat oder Kaliumchlorid und Cernitrat, so wird das Sol durch die Anwesenheit von Wasserstoffionen, die aus der Hydrolyse von Salzen wie Aluminiumnitrat und Cernitrat stammen, merklich instabilisiert. In diesem Falle kann der Ionenantagonismus nicht sehr stark entwickelt werden.

Daß Natriumazetat in Wasser hydrolysiert und Hydroxylionen liefert, ist bekannt. Da das Hydroxylion die Hydrolyse des Sols unterstützt, wird Harzsol durch Na-

triumazetatzusatz besser stabilisiert. Fällt man daher das Sol mit einer Mischung von Natriumazetat und Bariumchlorid, so beobachtet man einen gut ausgeprägten Ionenantagonismus.

Literaturverzeichnis

1) Linder und Picton, J. Chem. Soc. **67,** 73 (1895).
2) Freundlich, Z. Physik. Chem. **44,** 145 (1903).
3) Blake, J. Am. Chem. Soc. **16,** 438 (1903).
4) Weiser, J. Phys. Chem. **25,** 665, 742 (1921).
5) Ghosh und Dhar, Ibid **29,** 435, 659 (1925). **31,** 649 (1927).
6) bzw. die Aktivität, nach neuerer Auffassung (D. Schriftltg.).

Konzentration des Sols = 7,76 g Harz pro Liter. Jeweils entnommenes Solvolumen = 2 ccm. Gesamtvolumen = 10 ccm.
Beobachtungszeitpunkt: Eine Stunde nach dem letzten Elektrolytzusatz.

Tabelle 1

Koagulation mit einer Mischung von Kaliumchlorid und Bariumchlorid

| Zugesetzte ccm n/1 K Cl Lösung | Anzahl ccm n/100 $BaCl_2$ Lösung bis zur vollständigen Fällung | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Beobachtet | Berechnet | Differenz | Differenz in Proz. |
| 0 | 3,20 | — | — | — |
| 1,2 | 0 | — | — | — |
| 0,1 | 3,20 | 2,93 | +0,27 | + 9,8 |
| 0,2 | 3,05 | 2,67 | +0,38 | +14,2 |
| 0,3 | 2,90 | 2,40 | +0,50 | +20,9 |
| 0,4 | 2,90 | 2,14 | +0,76 | +35,5 |
| 0,5 | 2,70 | 1,87 | +0,83 | +43,8 |

Tabelle 2

Koagulation mit einer Mischung von Kaliumchlorid und Strontiumchlorid

| Zugesetzte ccm n/1 K Cl Lösung | Anzahl ccm n/100 $SrCl_2$ Lösung bis zur vollständigen Fällung | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Beobachtet | Berechnet | Differenz | Differenz in Proz. |
| 0 | 3,25 | — | — | — |
| 1,2 | 0 | — | — | — |
| 0,1 | 3,30 | 2,98 | +0,32 | +10,7 |
| 0,2 | 3,20 | 2,71 | +0,49 | +18,1 |
| 0,3 | 3,00 | 2,44 | +0,56 | +23,0 |
| 0,4 | 3,10 | 2,17 | +0,93 | +42,8 |
| 0,5 | 2,90 | 1,90 | +1,00 | +52,6 |

Tabelle 3

Koagulation mit einer Mischung von Kalium- und Kalziumchlorid

| Zuges. ccm n/1 KCl Lös. | Anzahl ccm n/100 $CaCl_2$ Lösung bis zur vollständigen Fällung | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Beobachtet | Berechnet | Differenz | Differenz in Proz. |
| 0 | 3,20 | — | — | — |
| 1,2 | 0 | — | — | — |
| 0,1 | 3,20 | 2,93 | +0,27 | + 9,8 |
| 0,3 | 2,85 | 2,40 | +0,45 | +18,7 |
| 0,5 | 2,80 | 1,87 | +0,93 | +49,3 |

Tabelle 4

Koagulation mit einer Mischung von Kaliumchlorid und Magnesiumchlorid

| Zuges. ccm n/1 KCl Lös. | Anzahl ccm n/100 $MgCl_2$ Lösung bis zur vollständigen Fällung | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Beobachtet | Berechnet | Differenz | Differenz in Proz. |
| 0 | 3,00 | — | — | — |
| 1,2 | 0 | — | — | — |
| 0,1 | 3,00 | 2,75 | +0,25 | + 9,1 |
| 0,2 | 2,90 | 2,50 | +0,40 | +16,0 |
| 0,3 | 2,70 | 2,25 | +0,45 | +20,0 |
| 0,4 | 2,65 | 2,00 | +0,65 | +32,5 |
| 0,5 | 2,45 | 1,75 | +0,70 | +40,0 |

Tabelle 5

Koagulation mit einer Mischung von Kaliumchlorid und Aluminiumnitrat

| Zuges. ccm n/1 KCl Lös. | Anzahl ccm n/1260 $Al(NO_3)_3$ Lösung bis zur vollständigen Fällung | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Beobachtet | Berechnet | Differenz | Differenz in Proz. |
| 0 | 0,90 | — | — | — |
| 1,2 | 0,00 | — | — | — |
| 0,2 | 0,80 | 0,75 | +0,05 | +6,20 |
| 0,4 | 0,70 | 0,60 | +0,10 | +16,6 |
| 0,6 | 0,60 | 0,50 | +0,10 | +20,0 |

Tabelle 6

Koagulation mit einer Mischung von Lithiumchlorid und Cernitrat

| Zuges. ccm n/1 LiCl Lös. | Anzahl ccm n/1300 $Ce(NO_3)_3$ Lösung bis zur vollständigen Fällung | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Beobachtet | Berechnet | Differenz | Differenz in Proz. |
| 0 | 0,80 | — | — | — |
| 2,0 | 0 | — | — | — |
| 0,2 | 0,80 | 0,72 | +0,08 | +11,1 |
| 0,4 | 0,70 | 0,64 | +0,06 | + 9,4 |
| 0,6 | 0,70 | 0,56 | +0,14 | +25,0 |

Tabelle 7

Koagulation mit einer Mischung von Natriumchlorid und Aluminiumnitrat

| Zugesetzte ccm n/1 Na Cl Lösung | Anzahl ccm n/1260 Al $(NO_3)_3$ Lösung bis zur vollständigen Fällung | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Beobachtet | Berechnet | Differenz | Differenz in Proz. |
| 0 | 0,90 | — | — | — |
| 1,65 | 0 | — | — | — |
| 0,2 | 0,90 | 0,78 | +0,12 | +15,4 |
| 0,4 | 0,80 | 0,66 | +0,14 | +21,2 |
| 0,6 | 0,70 | 0,54 | +0,16 | +29,6 |

Tabelle 8

Koagulation mit einer Mischung von Ammoniumchlorid und Cernitrat

| Zugesetzte ccm n/1 $NH_4Cl$ Lösung | Anzahl ccm n/1300 Ce $(NO_3)_3$ Lösung bis zur vollständigen Fällung | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Beobachtet | Berechnet | Differenz | Differenz in Proz. |
| 0 | 0,80 | — | — | — |
| 0,9 | 0,00 | — | — | — |
| 0,1 | 0,80 | 0,71 | +0,09 | +12,6 |
| 0,2 | 0,70 | 0,62 | +0,08 | +13,0 |
| 0,3 | 0,70 | 0,53 | +0,17 | +50,9 |

Tabelle 9

Koagulation mit einer Mischung von Barium- und Kalziumchlorid

| Zuges. ccm n/100 Ba $Cl_2$ Lösung | Anzahl ccm n/100 Ca $Cl_2$ Lösung bis zur vollständigen Fällung | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Beobachtet | Berechnet | Differenz | Differenz in Proz. |
| 0 | 3,20 | — | — | — |
| 3,2 | 0 | 0 | — | — |
| 0,2 | 3,00 | 3,00 | 0 | 0 |
| 0,4 | 2,90 | 2,80 | +0,10 | +3,6 |
| 0,6 | 2,70 | 2,60 | +0,10 | +3,8 |

Tabelle 10

Koagulation mit einer Mischung von Magnesium- und Bariumchlorid

| Zuges. ccm n/100 Mg $Cl_2$ Lösung | Anzahl ccm n/100 Ba $Cl_2$ Lösung bis zur vollständigen Fällung | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Beobachtet | Berechnet | Differenz | Differenz in Proz. |
| 0 | 3,2 | — | — | — |
| 3,0 | 0 | — | — | — |
| 0,2 | 3,00 | 2,99 | +0,01 | 0 |
| 0,4 | 2,90 | 2,78 | +0,12 | +4,3 |
| 0,6 | 2,70 | 2,57 | +0,13 | +5,0 |

Tabelle 11

Koagulation mit einer Mischung von Strontium- und Bariumchlorid

| Zuges. ccm n/100 Sr $Cl_2$ Lösung | Anzahl ccm n/100 Ba $Cl_2$ Lösung bis zur vollständigen Fällung | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Beobachtet | Berechnet | Differenz | Differenz in Proz. |
| 0 | 3,20 | — | — | — |
| 3,25 | 0 | — | — | — |
| 0,2 | 3,10 | 3,00 | +0,10 | +3,3 |
| 0,4 | 2,80 | 2,80 | 0 | 0 |
| 0,6 | 2,90 | 2,60 | +0,30 | +11,5 |

Tabelle 12

Koagulation mit einer Mischung von Kalzium- und Magnesiumchlorid

| Zuges. ccm n/100 Ca $Cl_2$ Lösung | Anzahl ccm n/100 Mg $Cl_2$ Lösung bis zur vollständigen Fällung | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Beobachtet | Berechnet | Differenz | Differenz in Proz. |
| 0 | 3,00 | — | — | — |
| 3,20 | 0 | — | — | — |
| 0,2 | 2,90 | 2,81 | +0,09 | +3,2 |
| 0,4 | 2,80 | 2,62 | +0,18 | +6,9 |
| 0,6 | 2,80 | 2,43 | +0,37 | +15,2 |

Tabelle 13

Koagulation mit einer Mischung von Bariumchlorid und Aluminiumnitrat

| Zuges. ccm n/100 $BaCl_2$ Lösung | Anzahl ccm n/1260 $Al(NO_3)_3$ Lösung bis zur vollständigen Fällung | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Beobachtet | Berechnet | Differenz | Differenz in Proz. |
| 0 | 0,9 | — | — | — |
| 3,2 | 0 | — | — | — |
| 0,4 | 0,9 | 0,79 | +0,11 | +13,9 |
| 0,8 | 0,8 | 0,68 | +0,12 | +17,6 |
| 1,2 | 0,7 | 0,57 | +0,13 | +22,8 |

Tabelle 14

Koagulation mit einer Mischung von Kalziumchlorid und Aluminiumnitrat

| Zuges. ccm n/100 $CaCl_2$ Lösung | Anzahl ccm n/1260 $Al(NO_3)_3$ Lösung bis zur vollständigen Fällung | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Beobachtet | Berechnet | Differenz | Differenz in Proz. |
| 0 | 0,9 | — | — | — |
| 3,2 | 0 | — | — | — |
| 0,4 | 0,85 | 0,79 | +0,06 | + 7,6 |
| 0,8 | 0,65 | 0,68 | −0,03 | − 4,4 |
| 1,2 | 0,80 | 0,57 | +0,23 | +40,4 |

Tabelle 15

Koagulation mit einer Mischung von Magnesiumchlorid und Cernitrat

| Zuges. ccm n/100 $MgCl_2$ Lösung | Anzahl ccm n/1300 $Ce(NO_3)_3$ Lösung bis zur vollständigen Fällung | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Beobachtet | Berechnet | Differenz | Differenz in Proz. |
| 0 | 0,8 | — | — | — |
| 3.0 | 0 | — | — | — |
| 0,3 | 0.70 | 0,72 | −0.02 | − 2.8 |
| 0,6 | 0.80 | 0.64 | +0.16 | + 25.0 |
| 0.9 | 0.75 | 0.56 | +0.19 | + 34.0 |

Tabelle 16

Koagulation mit einer Mischung von Strontiumchlorid und Cernitrat

| Zuges. ccm n/100 $SrCl_2$ Lösung | Anzahl ccm n/1300 $Ce(NO_3)_3$ Lösung bis zur vollständigen Fällung | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Beobachtet | Berechnet | Differenz | Differenz in Proz. |
| 0 | 0,8 | — | — | — |
| 3,25 | 0 | — | — | — |
| 0,3 | 0,80 | 0,72 | +0,08 | +11,1 |
| 0,6 | 0,80 | 0,64 | +0,16 | +25,0 |
| 0.9 | 0,80 | 0,56 | +0,24 | +42,8 |

Tabelle 17

Koagulation mit einer Mischung von Aluminium- und Cernitrat

| Zuges. ccm Al $(NO_3)_3$ Lösung | Anzahl ccm n/1300 $Ce(NO_3)_3$ Lösung bis zur vollständigen Fällung | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Beobachtet | Berechnet | Differenz | Differenz in Proz. |
| 0 | 0,8 | — | — | — |
| 0,9 | 0 | — | — | — |
| 0,1 | 0.70 | 0.71 | − 0.01 | − 1.4 |
| 0,2 | 0,70 | 0,62 | +0,08 | +13,0 |
| 0,3 | 0.70 | 0,53 | +0,07 | +13,2 |

Tabelle 18

Koagulation mit einer Mischung von Natriumazetat und Bariumchlorid

| Zuges. ccm n/1 $NaCH_3COO$ | Anzahl ccm n/100 $BaCl_2$ Lösung bis zur vollständigen Fällung | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Beobachtet | Berechnet | Differenz | Differenz in Proz. |
| 1.9 | 0 | — | — | — |
| 0 | 3,20 | — | — | — |
| 0,2 | 3,10 | 2,86 | +0,24 | + 8,4 |
| 0,4 | 3,20 | 2,52 | +0,68 | +27,0 |
| 0,6 | 3,10 | 2,18 | +0,92 | +42,2 |
| 0,8 | 3,10 | 1.84 | +1,26 | +66,2 |

*Chemisches Laboratorium der Universität Allahabad, Indien*

# Untersuchungen über die Adsorption von Farbstoffen an hydratisiertem Chromoxyd und über dessen amphotere Natur*)

*Von Swarup Narain Tewari und Satyoshwar Ghosh*

(Eingegangen am 27. August 1951)

Die Adsorption verschiedener Farbstoffe an die feste Oberfläche hydratisierter Oxyde ist allgemein bekannt, ebenso wie die Adsorption von Farbstoffen an hydratisierte Oxyde unter Bildung von Farblacken. In dieser Richtung sind Einzeluntersuchungen, besonders mit Alizarinlacken durchgeführt worden, die zum Aluminiumnachweis verwendet werden können. Blitz (1) hat die Adsorption von Alizarin an Chromhydroxyd untersucht. Bezüglich dessen unterschiedlicher Natur, die von der jeweils zur Herstellung benutzten Methode abhängt, scheint wenig über die Farbstoffadsorption an hydratisiertem Chromoxyd gearbeitet worden zu sein. In dieser Veröffentlichung werden wir über unsere Arbeit auf dem Gebiet berichten. In früheren Mitteilungen aus unserem Laboratorium haben wir den amphoteren Charakter einiger Hydroxyde wie von zweiwertigem Kupfer (2) und Nickel (3, 4), dreiwertigem Eisen (5) und Chrom (6) und vierwertigem Zinn (7) betont. Unsere Untersuchungen haben überzeugend gezeigt, daß der Charakter des Hydroxydes von der Art seiner Herstellung abhängig ist, und daß es möglich ist, Proben amphoterer Oxyde darzustellen, die unterschiedlich basische und saure Eigenschaften haben.

## Experimentelles

Wir haben gezeigt, daß aus einer Chromsalzlösung durch unzureichende Mengen Alkali (wie Ätznatron) Chromhydroxyd ausgefällt werden kann. Drei Proben Chromhydroxyd A, B, C wurden durch Umsatz von Chromchlorid mit verschiedenen Mengen Natriumhydroxyd hergestellt. Siehe Tab. 1.

Die Proben A', B', C' wurden bei den gleichen Konzentrationen und einer Temperatur von 60° hergestellt, dann die Reaktionslösungen auf eine konstante Temperatur von 30° gebracht und unter ständigem Rühren bei derselben Temperatur gemischt. Nach beendeter Fällung haben wir das Chromhydroxyd durch Dekantieren mit Wasser gewaschen, bis es frei von Chrom-, Hydroxyl- und fast frei von Chlorionen war.

Tabelle 1

100 ccm einer Chromchloridlösung sind 32,5 ccm einer 2,15 m Natriumhydroxydlösung äquivalent.

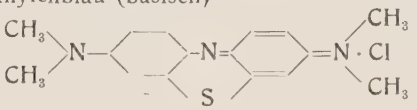
Temperatur 30° C

| Probe | ccm $CrCl_3$ | ccm NaOH | Bemerkungen |
|---|---|---|---|
| A | 100 | 35,75 | 10 Proz. Alkaliüberschuß |
| B | 100 | 32,50 | äquivalent Alkali |
| C | 100 | 29,25 | 10 Proz. zu wenig Alkali |

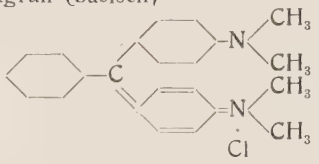
*) Übersetzt von Dipl. Chem. K. Jäckel.

Die Niederschläge wurden kräftig mit Wasser zu einer gleichmäßigen Suspension geschüttelt und insgesamt 250 ccm aufgefüllt, der Chromgehalt jeder der drei Suspensionen bestimmt und die Volumina der Lösungen auf gleichen Chromgehalt abgestimmt. Zur Adsorption von Farbstoffen an die drei Chromhydroxydproben haben wir 0,1% Lösungen folgender basischer und saurer Substanzen verwendet.

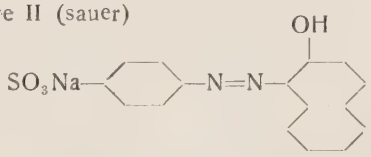
1. Methylenblau (basisch)



2. Malachitgrün (basisch)



3. Orange II (sauer)



In 100 ccm fassende Flaschen, die je 10 ccm der Hydroxydsuspension enthielten (8,28 g/l Chromoxyd.), wurden verschiedene Mengen der Farbstofflösungen gegeben und bis zum Eichstrich aufgefüllt, die Wasserstoffionenkonzentration durch Natriumazetat-Essigsäure-Puffer ($p_H$ 7,2) eingestellt. Über Nacht wurden diese heterogenen Systeme auf 30° gehalten und gelegentlich geschüttelt. Proben wässerigen Chromoxydes haben wir in derselben Weise bei 60° hergestellt, die Fällungen mit ihrer Mutterlauge für eine Stunde auf 60° gehalten und mit den bei 30° gefällten Hydroxydproben wie oben beschrieben filtriert. Zur Untersuchung der Alterung befanden sich die Chromhydroxydproben in Jenaer Gefäßen. Die Beobachtung der Farbstoffadsorption geschah nach 5, 10 und 20 Tagen. Die Bestimmung der Farbstoffmenge in der überstehenden Flüssigkeit erfolgte mit einem Duboscq-Kolorimeter. Vergleichsweise wurden in Blindversuchen die Farbintensitäten entsprechender Probelösungen gemessen.

Die folgenden Tabellen zeigen die Adsorption der verschiedenen basischen und sauren Farbstoffe an die einzelnen Proben, die immer die gleiche Menge hydratisierten Chromoxydes enthielten, das durch überschüssige, äquivalente oder zu kleine Mengen Alkali hergestellt wurde.

Tabelle 2

Adsorption von Methylenblau an Chromhydroxyd
Menge Adsorbens: 0,0828 g/l $Cr_2O_3$
Temperatur 30° C

| Alter | Anfangskonzentration des Farbstoffes mgM | Endkonzentration des Farbstoffes mgM | adsorbierte Menge mgM |
|---|---|---|---|
| **Probe A** | | | |
| 24 Stunden | 0,012500 | 0,008952 | 0,003548 |
| | 0,015625 | 0,012015 | 0,003610 |
| | 0,018750 | 0,014745 | 0,004005 |
| | 0,021875 | 0,017460 | 0,004415 |
| 5 Tage | 0,012500 | 0,009125 | 0,003375 |
| | 0,015625 | 0,012235 | 0,003390 |
| | 0,018750 | 0,014900 | 0,003850 |
| | 0,021875 | 0,017894 | 0,003981 |
| 10 Tage | 0,012500 | 0,009365 | 0,003135 |
| | 0,015625 | 0,012360 | 0,003265 |
| | 0,018750 | 0,015200 | 0,003550 |
| | 0,021875 | 0,018220 | 0,003655 |
| 20 Tage | 0,012500 | 0,009545 | 0,002955 |
| | 0,015625 | 0,012610 | 0,003015 |
| | 0,018750 | 0,015400 | 0,003350 |
| | 0,021875 | 0,018445 | 0,003430 |
| **Probe B** | | | |
| 24 Stunden | 0,012500 | 0,009645 | 0,002855 |
| | 0,015625 | 0,012615 | 0,003010 |
| | 0,018750 | 0,015410 | 0,003340 |
| | 0,021875 | 0,018455 | 0,003420 |
| 5 Tage | 0,012500 | 0,009855 | 0,002645 |
| | 0,015625 | 0,012820 | 0,002805 |
| | 0,018750 | 0,015600 | 0,003150 |
| | 0,021875 | 0,018625 | 0,003250 |
| 10 Tage | 0,012500 | 0,010040 | 0,002460 |
| | 0,015625 | 0,012975 | 0,002650 |
| | 0,018750 | 0,015830 | 0,002920 |
| | 0,021875 | 0,018735 | 0,003140 |
| 20 Tage | 0,012500 | 0,010150 | 0,002350 |
| | 0,015625 | 0,013085 | 0,002540 |
| | 0,018750 | 0,015975 | 0,002775 |
| | 0,021875 | 0,018875 | 0,003005 |
| **Probe C** | | | |
| 24 Stunden | 0,012500 | 0,009125 | 0,003375 |
| | 0,015625 | 0,012235 | 0,003390 |
| | 0,018750 | 0,014885 | 0,003865 |
| | 0,021875 | 0,017884 | 0,003991 |
| 5 Tage | 0,012500 | 0,009340 | 0,003160 |
| | 0,015625 | 0,012345 | 0,003280 |
| | 0,018750 | 0,015190 | 0,003560 |
| | 0,021875 | 0,018205 | 0,003670 |
| 10 Tage | 0,012500 | 0,009540 | 0,002960 |
| | 0,015625 | 0,012590 | 0,003035 |
| | 0,018750 | 0,015385 | 0,003365 |
| | 0,021875 | 0,018435 | 0,003440 |
| 20 Tage | 0,012500 | 0,009650 | 0,002850 |
| | 0,015625 | 0,012635 | 0,002990 |
| | 0,018750 | 0,015430 | 0,003320 |
| | 0,021875 | 0,018465 | 0,004310 |

Tabelle 3

Adsorption von Methylenblau an Chromhydroxyd
Menge Adsorbens: 0,0828 g/l $Cr_2O_3$
Temperatur 30° C

| Alter | Anfangskonzentration des Farbstoffes mgM | Endkonzentration des Farbstoffes mgM | adsorbierte Menge mgM |
|---|---|---|---|
| **Probe A'** | | | |
| 24 Stunden | 0,012500 | 0,009205 | 0,003295 |
| | 0,015625 | 0,012265 | 0,003360 |
| | 0,018750 | 0,014935 | 0,003815 |
| | 0,021875 | 0,017894 | 0,003981 |
| 5 Tage | 0,012500 | 0,009390 | 0,003110 |
| | 0,015625 | 0,012380 | 0,003245 |
| | 0,018750 | 0,015225 | 0,003525 |
| | 0,021875 | 0,018245 | 0,003630 |
| 10 Tage | 0,012500 | 0,009555 | 0,002945 |
| | 0,015625 | 0,012615 | 0,003010 |
| | 0,018750 | 0,015425 | 0,003325 |
| | 0,021875 | 0,018465 | 0,003410 |
| 20 Tage | 0,012500 | 0,009732 | 0,002768 |
| | 0,015625 | 0,012832 | 0,002793 |
| | 0,018750 | 0,015632 | 0,003120 |
| | 0,021875 | 0,018735 | 0,003140 |
| **Probe B'** | | | |
| 24 Stunden | 0,012500 | 0,009985 | 0,002515 |
| | 0,015625 | 0,012980 | 0,002625 |
| | 0,018750 | 0,015755 | 0,002995 |
| | 0,021875 | 0,018665 | 0,003210 |
| 5 Tage | 0,012500 | 0,010250 | 0,002250 |
| | 0,015625 | 0,013265 | 0,002360 |
| | 0,018750 | 0,016235 | 0,002515 |
| | 0,021875 | 0,019150 | 0,002725 |
| 10 Tage | 0,012500 | 0,010435 | 0,002065 |
| | 0,015625 | 0,013475 | 0,002150 |
| | 0,018750 | 0,016470 | 0,002280 |
| | 0,021875 | 0,019365 | 0,002510 |
| 20 Tage | 0,012500 | 0,010620 | 0,001880 |
| | 0,015625 | 0,013650 | 0,001975 |
| | 0,018750 | 0,016730 | 0,002020 |
| | 0,021875 | 0,019630 | 0,002245 |
| **Probe C'** | | | |
| 24 Stunden | 0,012500 | 0,009550 | 0,002950 |
| | 0,015625 | 0,012475 | 0,003150 |
| | 0,018750 | 0,015400 | 0,003350 |
| | 0,021875 | 0,018505 | 0,003370 |
| 5 Tage | 0,012500 | 0,009745 | 0,002755 |
| | 0,015625 | 0,012760 | 0,002865 |
| | 0,018750 | 0,015605 | 0,003145 |
| | 0,021875 | 0,018650 | 0,003225 |
| 10 Tage | 0,012500 | 0,009855 | 0,002645 |
| | 0,015625 | 0,012865 | 0,002760 |
| | 0,018750 | 0,015705 | 0,003045 |
| | 0,021875 | 0,018820 | 0,003055 |
| 20 Tage | 0,012500 | 0,009950 | 0,002550 |
| | 0,015625 | 0,012950 | 0,002675 |
| | 0,018750 | 0,015865 | 0,002885 |
| | 0,021875 | 0,018930 | 0,002945 |

Tabelle 4

Adsorption von Malachitgrün an Chromhydroxyd
Menge Adsorbens: 0,0828 g/l $Cr_2O_3$
Temperatur 30° C

| Alter | Anfangskonzentration des Farbstoffes mgM | Endkonzentration des Farbstoffes mgM | adsorbierte Menge mgM |
|---|---|---|---|
| **Probe A** | | | |
| 24 Stunden | 0,012500 | 0,008878 | 0,003622 |
| | 0,015625 | 0,011775 | 0,003850 |
| | 0,018750 | 0,014620 | 0,004130 |
| | 0,021875 | 0,017370 | 0,004505 |
| 5 Tage | 0,012500 | 0,009100 | 0,003400 |
| | 0,015625 | 0,012115 | 0,003510 |
| | 0,018750 | 0,014860 | 0,003890 |
| | 0,021875 | 0,017870 | 0,004005 |
| 10 Tage | 0,012500 | 0,009375 | 0,003225 |
| | 0,015625 | 0,012290 | 0,003335 |
| | 0,018750 | 0,015145 | 0,003605 |
| | 0,021875 | 0,018160 | 0,003715 |
| 20 Tage | 0,012500 | 0,009480 | 0,003020 |
| | 0,015625 | 0,012530 | 0,003095 |
| | 0,018750 | 0,015335 | 0,003415 |
| | 0,021875 | 0,018360 | 0,003515 |
| **Probe B** | | | |
| 24 Stunden | 0,012500 | 0,009725 | 0,002775 |
| | 0,015625 | 0,012710 | 0,002915 |
| | 0,018750 | 0,015555 | 0,003195 |
| | 0,021875 | 0,018360 | 0,003515 |
| 5 Tage | 0,012500 | 0,009905 | 0,002595 |
| | 0,015625 | 0,012875 | 0,002750 |
| | 0,018750 | 0,015765 | 0,002985 |
| | 0,021875 | 0,018565 | 0,003310 |
| 10 Tage | 0,012500 | 0,010100 | 0,002400 |
| | 0,015625 | 0,012995 | 0,002630 |
| | 0,018750 | 0,015900 | 0,002850 |
| | 0,021875 | 0,018755 | 0,003120 |
| 20 Tage | 0,012500 | 0,010265 | 0,002235 |
| | 0,015625 | 0,012620 | 0,002465 |
| | 0,018750 | 0,016145 | 0,002605 |
| | 0,021875 | 0,018925 | 0,002950 |
| **Probe C** | | | |
| 24 Stunden | 0,012500 | 0,009075 | 0,003425 |
| | 0,015625 | 0,012030 | 0,003595 |
| | 0,018750 | 0,015030 | 0,003720 |
| | 0,021875 | 0,017740 | 0,004135 |
| 5 Tage | 0,012500 | 0,009250 | 0,003250 |
| | 0,015625 | 0,012260 | 0,003365 |
| | 0,018750 | 0,015115 | 0,003635 |
| | 0,021875 | 0,018115 | 0,003760 |
| 10 Tage | 0,012500 | 0,009460 | 0,003040 |
| | 0,015625 | 0,012510 | 0,003115 |
| | 0,018750 | 0,015315 | 0,003435 |
| | 0,021875 | 0,018275 | 0,003600 |
| 20 Tage | 0,012500 | 0,009670 | 0,002830 |
| | 0,015625 | 0,012680 | 0,002945 |
| | 0,018750 | 0,015455 | 0,003295 |
| | 0,021875 | 0,018395 | 0,003480 |

Tabelle 5

Adsorption von Malachitgrün an Chromhydroxyd
Menge Adsorbens: 0,0828 g/l $Cr_2O_3$
Temperatur 30° C

| Alter | Anfangskonzentration des Farbstoffes mgM | Endkonzentration des Farbstoffes mgM | adsorbierte Menge mgM |
|---|---|---|---|
| **Probe A'** | | | |
| 24 Stunden | 0,012500 | 0,009175 | 0,003325 |
| | 0,015625 | 0,012250 | 0,003375 |
| | 0,018750 | 0,015350 | 0,003400 |
| | 0,021875 | 0,018050 | 0,003825 |
| 5 Tage | 0,012500 | 0,009420 | 0,003080 |
| | 0,015625 | 0,012450 | 0,003175 |
| | 0,018750 | 0,015550 | 0,003200 |
| | 0,021875 | 0,018620 | 0,003255 |
| 10 Tage | 0,012500 | 0,009520 | 0,002980 |
| | 0,015625 | 0,012560 | 0,003065 |
| | 0,018750 | 0,015650 | 0,003100 |
| | 0,021875 | 0,018760 | 0,003115 |
| 20 Tage | 0,012500 | 0,009730 | 0,002770 |
| | 0,015625 | 0,012800 | 0,002825 |
| | 0,018750 | 0,015850 | 0,002900 |
| | 0,021875 | 0,018950 | 0,002925 |
| **Probe B'** | | | |
| 24 Stunden | 0,012500 | 0,009930 | 0,002570 |
| | 0,015625 | 0,013050 | 0,002575 |
| | 0,018750 | 0,015970 | 0,002780 |
| | 0,021875 | 0,018860 | 0,003015 |
| 5 Tage | 0,012500 | 0,010400 | 0,002100 |
| | 0,015625 | 0,013250 | 0,002375 |
| | 0,018750 | 0,016325 | 0,002425 |
| | 0,021875 | 0,019050 | 0,002825 |
| 10 Tage | 0,012500 | 0,010465 | 0,002025 |
| | 0,015625 | 0,013450 | 0,002175 |
| | 0,018750 | 0,016550 | 0,002200 |
| | 0,021875 | 0,019460 | 0,002415 |
| 20 Tage | 0,012500 | 0,010950 | 0,001550 |
| | 0,015625 | 0,013200 | 0,002025 |
| | 0,018750 | 0,016670 | 0,002080 |
| | 0,021875 | 0,019650 | 0,002225 |
| **Probe C'** | | | |
| 24 Stunden | 0,012500 | 0,009365 | 0,003135 |
| | 0,015625 | 0,012450 | 0,003175 |
| | 0,018750 | 0,015550 | 0,003200 |
| | 0,021875 | 0,018630 | 0,003245 |
| 5 Tage | 0,012500 | 0,009565 | 0,002935 |
| | 0,015625 | 0,012670 | 0,002955 |
| | 0,018750 | 0,015750 | 0,003000 |
| | 0,021875 | 0,018750 | 0,003125 |
| 10 Tage | 0,012500 | 0,009750 | 0,002750 |
| | 0,015625 | 0,012750 | 0,002875 |
| | 0,018750 | 0,015870 | 0,002880 |
| | 0,021875 | 0,018860 | 0,003015 |
| 20 Tage | 0,012500 | 0,009920 | 0,002580 |
| | 0,015625 | 0,012870 | 0,002755 |
| | 0,018750 | 0,015980 | 0,002770 |
| | 0,021875 | 0,019255 | 0,002620 |

Tabelle 6

Adsorption von Orange II an Chromhydroxyd
Menge Adsorbens: 0,0828 g/l $Cr_2O_3$
Temperatur 30° C

| Alter | Anfangskonzentration des Farbstoffes mgM | Endkonzentration des Farbstoffes mgM | adsorbierte Menge mgM |
|---|---|---|---|
| **Probe A** | | | |
| 24 Stunden | 0,012500 | 0,008850 | 0,003650 |
| | 0,015625 | 0,011735 | 0,003890 |
| | 0,018750 | 0,014533 | 0,004217 |
| | 0,021875 | 0,017282 | 0,004593 |
| 5 Tage | 0,012500 | 0,009125 | 0,003375 |
| | 0,015625 | 0,012010 | 0,003615 |
| | 0,018750 | 0,014790 | 0,003960 |
| | 0,021875 | 0,017625 | 0,004250 |
| 10 Tage | 0,012500 | 0,009320 | 0,003180 |
| | 0,015625 | 0,012240 | 0,003385 |
| | 0,018750 | 0,015125 | 0,003625 |
| | 0,021875 | 0,018005 | 0,003870 |
| 20 Tage | 0,012500 | 0,009495 | 0,003005 |
| | 0,015625 | 0,012475 | 0,003150 |
| | 0,018750 | 0,015400 | 0,003350 |
| | 0,021875 | 0,018425 | 0,003450 |
| **Probe B** | | | |
| 24 Stunden | 0,012500 | 0,007525 | 0,004975 |
| | 0,015625 | 0,010377 | 0,005248 |
| | 0,018750 | 0,013255 | 0,005495 |
| | 0,021875 | 0,016221 | 0,005654 |
| 5 Tage | 0,012500 | 0,007750 | 0,004750 |
| | 0,015625 | 0,010700 | 0,004925 |
| | 0,018750 | 0,013593 | 0,005157 |
| | 0,021875 | 0,016639 | 0,005236 |
| 10 Tage | 0,012500 | 0,007974 | 0,004526 |
| | 0,015625 | 0,010925 | 0,004700 |
| | 0,018750 | 0,013880 | 0,004870 |
| | 0,021875 | 0,016885 | 0,004990 |
| 20 Tage | 0,012500 | 0,008150 | 0,004350 |
| | 0,015625 | 0,011100 | 0,004525 |
| | 0,018750 | 0,014070 | 0,004680 |
| | 0,021875 | 0,017125 | 0,004750 |
| **Probe C** | | | |
| 24 Stunden | 0,012500 | 0,008350 | 0,004150 |
| | 0,015625 | 0,011310 | 0,004315 |
| | 0,018750 | 0,014232 | 0,004518 |
| | 0,021875 | 0,017037 | 0,004838 |
| 5 Tage | 0,012500 | 0,008575 | 0,003925 |
| | 0,015625 | 0,011510 | 0,004115 |
| | 0,018750 | 0,014480 | 0,004270 |
| | 0,021875 | 0,017390 | 0,004485 |
| 10 Tage | 0,012500 | 0,008785 | 0,003715 |
| | 0,015625 | 0,011750 | 0,003875 |
| | 0,018750 | 0,014800 | 0,003950 |
| | 0,021875 | 0,017720 | 0,004155 |
| 20 Tage | 0,012500 | 0,008973 | 0,003527 |
| | 0,015625 | 0,011975 | 0,003650 |
| | 0,018750 | 0,014974 | 0,003776 |
| | 0,021875 | 0,017900 | 0,003975 |

Tabelle 7

Adsorption von Orange II an Chromhydroxyd
Menge Adsorbens: 0,0828 g/l $Cr_2O_3$
Temperatur 30° C

| Alter | Anfangskonzentration des Farbstoffes mgM | Endkonzentration des Farbstoffes mgM | adsorbierte Menge mgM |
|---|---|---|---|
| **Probe A'** | | | |
| 24 Stunden | 0,012500 | 0,008952 | 0,003548 |
| | 0,015625 | 0,012015 | 0,003610 |
| | 0,018750 | 0,014745 | 0,004005 |
| | 0,021875 | 0,017460 | 0,004415 |
| 5 Tage | 0,012500 | 0,009125 | 0,003375 |
| | 0,015625 | 0,012235 | 0,003390 |
| | 0,018750 | 0,014900 | 0,003850 |
| | 0,021875 | 0,017893 | 0,003982 |
| 10 Tage | 0,012500 | 0,009365 | 0,003135 |
| | 0,015625 | 0,012360 | 0,003265 |
| | 0,018750 | 0,015200 | 0,003550 |
| | 0,021875 | 0,018220 | 0,003655 |
| 20 Tage | 0,012500 | 0,009545 | 0,002955 |
| | 0,015625 | 0,012610 | 0,003015 |
| | 0,018750 | 0,015400 | 0,003350 |
| | 0,021875 | 0,018445 | 0,003430 |
| **Probe B'** | | | |
| 24 Stunden | 0,012500 | 0,007880 | 0,004620 |
| | 0,015625 | 0,010775 | 0,004850 |
| | 0,018750 | 0,013755 | 0,004995 |
| | 0,021875 | 0,016805 | 0,005070 |
| 5 Tage | 0,012500 | 0,008050 | 0,004450 |
| | 0,015625 | 0,011000 | 0,004625 |
| | 0,018750 | 0,014030 | 0,004720 |
| | 0,021875 | 0,017015 | 0,004860 |
| 10 Tage | 0,012500 | 0,008265 | 0,004235 |
| | 0,015625 | 0,011255 | 0,004370 |
| | 0,018750 | 0,014225 | 0,004525 |
| | 0,021875 | 0,017200 | 0,004675 |
| 20 Tage | 0,012500 | 0,008430 | 0,004070 |
| | 0,015625 | 0,011400 | 0,004225 |
| | 0,018750 | 0,014400 | 0,004350 |
| | 0,021875 | 0,017345 | 0,004530 |
| **Probe C'** | | | |
| 24 Stunden | 0,012500 | 0,008650 | 0,003850 |
| | 0,015625 | 0,011580 | 0,004045 |
| | 0,018750 | 0,014625 | 0,004125 |
| | 0,021875 | 0,017605 | 0,004270 |
| 5 Tage | 0,012500 | 0,008850 | 0,003650 |
| | 0,015625 | 0,011905 | 0,003720 |
| | 0,018750 | 0,014915 | 0,003835 |
| | 0,021875 | 0,017865 | 0,004010 |
| 10 Tage | 0,012500 | 0,009085 | 0,003415 |
| | 0,015625 | 0,012105 | 0,003520 |
| | 0,018750 | 0,015090 | 0,003660 |
| | 0,021875 | 0,018065 | 0,003810 |
| 20 Tage | 0,012500 | 0,009200 | 0,003300 |
| | 0,015625 | 0,012175 | 0,003450 |
| | 0,018750 | 0,015235 | 0,003515 |
| | 0,021875 | 0,018175 | 0,003700 |

Wie sich herausstellte, gehorchen alle Adsorptionsversuche der Freundlich'schen Adsorptionsgleichung. Aus vorstehenden Tabellen sieht man, daß die Adsorption der Farbstoffe, ob sauer oder basisch, mit zunehmender Alterung der Proben und auch bei Proben, die bei höherer Temperatur hergestellt worden sind, abnimmt.

Man weiß (8), daß die chemische Aktivität hydratisierter Oxyde ebenso wie ihre Adsorptionskapazität mit dem Alter abnimmt. Eine solche Untersuchung an Chromhydroxyd ist von Recoura (9) gemacht worden. Bei unseren Untersuchungen mit verschiedenen Hydroxyden haben wir Einzelbeobachtungen über Alterung, Erwärmung und ebenso über die Fällung in Gegenwart überschüssiger Hydroxylionen durchgeführt. Wir können sagen, daß der betrachtete Wechsel physikalischer und chemischer Eigenschaften deshalb nicht allein von der Größe der Teilchen, sondern auch von den Schwankungen des chemischen Charakters des Hydroxydes abhängt. Die in dieser Veröffentlichung wiedergegebenen Beobachtungen stützen die Behauptung, daß der Alterungs- und Erwärmungseffekt soweit identisch sei, als sie die Adsorptionskapazität für saure und basische Farbstoffe verringern.

Die folgende Tabelle zeigt ein typisches Beispiel der Adsorption basischer und saurer Farbstoffe an die verschiedenen Proben. Diese Proben enthalten jeweils dieselbe Menge hydratisierten Chromoxydes, das durch Zugabe überschüssiger, äquivalenter oder zu kleiner Mengen Alkali hergestellt wurde.

Aus obigem kann man ersehen, daß die Adsorption basischer Farbstoffe durch Chromoxydproben, mit äquivalenten Mengen Alkali ausgefällt, gering ist, während die Adsorption saurer Farbstoffe an dieselben Proben groß wird. (Siehe Tab. 8 und 9). Diese Ergebnisse zeigen die eindeutig basische Natur dieser Proben hydratisierten Chromoxydes.

Tabelle 8

Adsorption von Farbstoffen an die Proben wässerigen Chromoxydes. Menge $Cr_2O_3$ : 8,28 g/l

Temperatur 30°

| Farbstoff | Anfangskonzentration des Farbstoffes mgM | Adsorption durch die wäßrigen Chromoxydproben A | B | C |
|---|---|---|---|---|
| 1. Methylenblau | 0,0125 | 0,003548 | 0,002855 | 0,003375 |
| 2. Malachitgrün | 0,0125 | 0,003622 | 0,002775 | 0,003425 |
| 3. Orange II | 0,0125 | 0,003650 | 0,004975 | 0,004150 |

Tabelle 9

Adsorption von Farbstoffen an die Proben wässerigen Chromoxydes. Menge $Cr_2O_3$ : 8,28 g/l

Temperatur 60°

| Farbstoff | Anfangskonzentration des Farbstoffes mgM | Adsorption durch die wäßrigen Chromoxydproben A | B | C |
|---|---|---|---|---|
| 1. Methylenblau | 0,0125 | 0,003295 | 0,002515 | 0,002950 |
| 2. Malachitgrün | 0,0125 | 0,003325 | 0,002570 | 0,003135 |
| 3. Orange II | 0,0125 | 0,003250 | 0,004620 | 0,003850 |

Weiterhin zeigt ein Vergleich der Adsorptionskapazitäten der Proben, die mit überschüssigem und zu wenigem Alkali hergestellt wurden, die stärkere Adsorption der basischen Farbstoffe durch die erstere Probe gegenüber der letzteren. Für die sauren Farbstoffe gilt das Umgekehrte. Der saurere Charakter des hydratisierten Oxydes, das durch Zugabe überschüssigen Alkalis hergestellt wurde, gegenüber der Probe, die mit ungenügend Alkali gemacht wurde, erklärt die beobachteten Ergebnisse. Es scheint jedoch, daß die Kationen oder Anionen, die gewöhnlich bei der Herstellung der Proben aus Chromchlorid und Natronlauge an das hydratisierte Chromoxyd assoziieren, auch eine wichtige Rolle in der Adsorptionskapazität für basische oder saure Farbstoffe spielen.

Wir erinnern, daß sich die folgenden Reaktionen an der aktiven Oberfläche des hydratisierten Chromoxydes wegen seiner amphoteren Natur abspielen.

$$Cr(OH)_3 \rightleftarrows Cr(OH)_2^+ + OH' \quad (1)$$

$$2\,Cr(OH)_2^+ \rightleftarrows Cr_2O_3 + 2\,H^+ + H_2O \quad (2)$$

$$H^+ + OH' = H_2O. \quad (3)$$

Gleichung (1) zeigt den basischen Charakter des Hydroxydes; die Verbindung $Cr(OH)_2^+$ gibt [Gleichung (2)] ein Proton ab, das den sauren Charakter des hydratisierten Oxydes zeigt. Der saure und basische Charakter des Hydroxydes kann sich unter Wasseraustritt und Bildung eines inerten Oxydtyps neutralisieren — ein Salz zwischen saurem und basischem Oxyd—.

In einer unserer Veröffentlichungen (6) haben wir die Anwesenheit eines assoziierten Anions wie Chlor gezeigt, wenn das hydratisierte Chromoxyd mit zu wenig Al-

kali ausgefällt wurde. Dieser Betrag an assoziierten Jonen verringerte sich fortlaufend bei Proben, die durch Zusatz größerer Mengen Alkali gemacht wurden. Andererseits tritt auch die Adsorption von Kationen wie Natrium auf. Daher kann es möglich sein, daß ein basischer Farbstoff etwas mehr von den Chromoxydproben, die durch Zugabe ungenügender Mengen Alkali hergestellt wurden, adsorbiert wird, trotz der Tatsache, daß dieses Hydroxyd den stärksten basischen Charakter hat. Eine analoge Erklärung kann für die sauren Farbstoffe gefunden werden, bei denen die Proben mit ungenügender Alkalizugabe kleinere Adsorptionskapazitäten haben als Proben mit äquivalenter Alkalizugabe.

Zusammenfassung

Die Adsorption saurer und basischer Farbstoffe an verschiedene Proben hydratisierten Chromoxydes wurde untersucht, und die Meßergebnisse unter dem Gesichtspunkte der amphoteren Natur des Oxydes diskutiert.

Es ließ sich folgern, daß die sauren Farbstoffe vorzugsweise von Proben mit basischem Charakter adsorbiert werden, während das Oxyd mehr sauren Charakter haben muß, um größere Mengen basischer Farbstoffe zu adsorbieren.

Man kann einen geeigneten Mechanismus zur Erklärung des amphoteren Charakters des Oxydes vorschlagen. Es zeigt sich, daß der saure und basische Charakter von der Art der Darstellung des Oxyds bestimmt wird.

Erwärmung und Alterung machen das hydratisierte Oxyd chemisch inerter.

Die Untersuchungen an hydratisiertem Chromoxyd, wie sie in dieser Veröffentlichung wiedergegeben werden, stimmen mit Studien an anderen hydratisierten Oxyden überein. Sie unterstützen die Auffassungen der Verfasser über amphotere Hydroxyde.

Literaturverzeichnis

1) Blitz, Ber., **38**, 4143 (1905).
2) Dey und Gosh, J. Ind. Chem. Soc., **24**, 181 (1947).
3) Shaw und Gosh, J. Ind. Chem. Soc, **27**, 679 (1950); **28**, 185 (1951).
4) Shaw, Dey und Gosh, Proc. Nat. Acad. Sci. India, **19**, 71 (1950).
5) Dey und Gosh, J. Ind. Chem. Soc. **27**, 66 (1950); Proc. Nat. Acad. Sci. India, **17 A**, 93 (1948).
6) Tewari und Gosh, Proc. Nat. Acad. Sci. India, **19 A**, 167 (1950).
7) Dey und Gosh, Proc. Nat. Acad. Sci. India, **15 A**, 143 (1946); **19 A**, 158 (1950).
8) Tewari und Gosh, Proc. Nat. Acad. India, **19 A**, 42 (1951).
9) Recoura, Ann. Chim. Phys. **6**, **10**, 60 (1887).

*Aus dem Kolloid-Labor. der Osaka-Universität und dem Siomi-Forschungsinst. für Physik u. Chemie, Osaka, Japan*

# Über die Wirkung von Ultraschallwellen auf die Emulsionspolymerisation von Vinylazetat

## Über die Wirkung von Ultraschallwellen auf die Kolloide*)

*Von Naoyasu Sata und Yukio Harisaki*

*Mit 1 Abbildung*

(Eingegangen am 23. August 1951)

## 1. Einleitung

Die Emulsionspolymerisation, eine der wichtigsten Methoden zur Herstellung hochpolymerer Substanzen, stellt industriell wie wissenschaftlich noch viele Probleme (2). Andererseits ist bekannt, daß die Beschallung mit Ultraschall auf Emulgierung, Reaktionsgeschwindigkeit usw. merkwürdige und interessante Wirkungen ausübt (1), (6). Es ist der Zweck folgender Arbeit, die Wirkung der Ultraschallwellen auf die Emulsionspolymerisation zu analysieren, sowohl um den Mechanismus der Polymerisierungsreaktion weiter zu klären, als auch um eine weitere Anwendungsmöglichkeit des Ultraschalls zu suchen.

Ostroski und Stamburgh (3) haben schon die Wirkung von Ultraschall auf die Emulsionspolymerisation von Styrol und Butadien untersucht. Wir sind der Meinung, daß diese Substanzen wegen ihrer zu geringen Löslichkeit in Wasser (Styrol ca. 0,03 %; Butadien noch weniger) zum Studium der Ultraschall-Wirkung sich nicht gut eignen. Daher wählten wir als Versuchssubstanz Vinylazetat, das in Wasser stärker löslich ist (ca. 0,3 %).

*) S. Lit.-Verz. (1).

## 2. Versuchsmaterial, Bestimmung der Ausbeute und Polymerisationsgrad

Vinylazetat: Das käufliche monomere Vinylazetat wurde durch Schütteln mit 5% $NaHSO_3$-Lösung und anschließend mit destilliertem Wasser gereinigt. Nach dem Trocknen mit Natriumkarbonat wurde es destilliert und nur die Fraktion von 72—73° C zum Versuch verwendet.

Katalysator: Als Katalysator nahmen wir Ammoniumpersulfat $(NH_4)_2S_2O_8$, von dem wir 10% oder 15% wässerige Lösung zur Wasser-Phase hinzufügten.

Stabilisator: Als Emulsions-Stabilisator wurde Natriumoleat (Merck) gebraucht, welches ebenfalls in Wasser-Phase zugesetzt wurde.

Reaktionsgefäß: Die Polymerisation, sowie die Ultra-Beschallung erfolgte in Reagenzrohren (Hartglas) (Innendurchmesser 21,6—21,8 mm und Länge: 180 mm mit geschliffenem Stöpsel). Die Kontrollversuche mit mechanischem Umrühren wurden in Reagenzrohren gleicher Größe durchgeführt, welche mit Rührer und Rückflußkühler ausgerüstet waren. Ultraschall-Quelle: Unsere Ultraschall-Quelle war wiederum ein piezoelektrischer Quarz-Generator von 450 kHz.

Bestimmung der Ausbeute: Nach der Reaktion ließen wir die Emulsion in etwa 50 ccm 20% NaCl-Lösung einfließen und aussalzen. Das ausgeschiedene Polymere wurde abfiltriert, wiederholt mit Wasser gewaschen und im Exsikkator unter vermindertem Druck bei Zimmertemperatur bis Gewichtskonstanz getrocknet. Hieraus konnte die Ausbeute errechnet werden.

Bestimmung des Polymerisationsgrades: Getrocknetes Polymeres wurde in gereinigtem Azeton zu einer ca. 4proz. Lösung gelöst. Nach dem Filtrieren durch Glasfilter, wurde die Viskosität mit einem Ostwaldschen Viskosimeter bei 20° C bestimmt. Die exakte Konzentration wurde folgendermaßen bestimmt: 10 ccm Azeton-Lösung dampft man bei 50°C bis auf 6 ccm ein, fügt 4 ccm Wasser zu, um im Polymeren adsorbiertes Azeton vollständig auszutreiben. Dann wird weiter bei 65°C zum Trocknen bis zur Gewichtskonstanz abgedampft. Der Polymerisationsgrad wurde nach der Formel von Sakurada[4]) ermittelt:

$$\log \bar{P} = 1{,}613 \log \frac{[\eta] \cdot 10^4}{7 \cdot 15}.$$

([$\eta$] Viskositätszahl (5) bei unendlicher Verdünnung)

## 3. Versuchsergebnisse

Versuch-1 (Kontrollversuch ohne Ultra-Beschallung, Einfluß der Beschallungsdauer, der Schallintensität und Katalysatormenge).

Zuerst haben wir die Kontrollversuche ohne Beschallung unter verschiedenen Bedingungen (ohne und mit mechanischer Rührung) durchgeführt und dann die Ultraschall-Wirkung geprüft. (Einfluß der Beschallungsdauer und der Schallintensität). Die Ergebnisse sind in Tab. 1 und 2 zusammengestellt.

Tabelle 1

Polymerisation ohne und mit mechanischer Rührung

| Vinyl-azetat ccm | Wasser-Phase ccm | Katalysator g | Induktionsperiode (Min.) | Reaktionsdauer (Min.) | Reaktionstemperatur °C | Polymerisationsgrad | Ausbeute Proz. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,0 | 10,0 | 0,1 | 9 | 20 | 68 | 3600 | 9 |
| 1,0 | 10,0 | 0,1 | 9 | 30 | 70 | 3200 | 26 |
| 1,0 | 10,0 | 0,1 | 9 | 40 | 70 | 3000 | 26 |
| 1,0 | 10,0 | 0,1 | 9 | 60 | 70 | 3500 | 29 |
| 1,0 | 10,0 | 0,1 | 9 | 120 | 70 | 2800 | 37 |
| Versuch mit mechanischer Rührung: 30 Minuten bei 70° C. | | | | | | | |
| 1,0 | 10,0 | 0,1 | 2,5 | 30 | 70 | 7330 | 84 |

Tabelle 2

Einfluß von Beschallungsdauer und Schallintensität

| Vinyl-azetat ccm | Wasser Phase ccm | Katalysator g | US-Intensität Volt | Induktionsperiode (Min.) | Beschallungsdauer Min. | Temperatur nach Reaktion °C | Polymerisationsgrad P | Ausbeute Proz. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,0 | 10,0 | 0,1 | 1250 | 15 | 5 | 72 | 8400 | 86 |
| 1,0 | 10,0 | 0,1 | 1250 | 15 | 15 | 71 | 9900 | 88 |
| 1,0 | 10,0 | 0,1 | 1250 | 15 | 25 | 72 | 6300 | 82 |
| 1,0 | 10,0 | 0,1 | 1250 | 14 | 5 | 68 | 9000 | 85 |
| 1,0 | 10,0 | 0,1 | 1250 | 14 | 15 | 69 | 11200 | 88 |
| 1,0 | 10,0 | 0,1 | 1250 | 14 | 25 | 71 | 11500 | 89 |
| 1,0 | 10,0 | 0,1 | 1250 | 14 | 35 | 70 | 8700 | 81 |
| 1,0 | 10,0 | 0,1 | 1250 | 14 | 55 | 70 | 7000 | 72 |
| 1,0 | 10,0 | 0,1 | 1250 | 14 | 115 | 70 | 8550 | 82 |
| 1,0 | 10,0 | 0,1 | 1000 | 28 | 15 | 67 | 6500 | 82 |
| 1,0 | 10,0 | 0,1 | 1250 | 15 | 15 | 71 | 9900 | 88 |
| 1,0 | 10,0 | 0,1 | 1500 | 15 | 15 | 72 | 5150 | 83 |

Man erkennt einen ausgesprochenen Effekt der Ultra-Beschallung, besonders beim Polymerisationsgrad, schon mit 10 Minuten Beschallung.

Es ist auch zu beachten, daß eine zu ausgedehnte Beschallung (über 30 Minuten) wieder eine Herabsetzung des Polymerisationsgrades hervorruft, die Beschallung dann schon „depolymerisierend" wirkt (1). Die folgenden Versuche haben wir mit Beschallungsdauern von 20 Minuten (1250 V) durchgeführt. Als nächstes wurde der Einfluß der Katalysatormenge untersucht. Die Resultate sind aus Tab. 3 ersichtlich.

Tabelle 3

Einfluß der Katalysatormenge

| Vinyl-azetat ccm | Wasser-Phase ccm | Katalysator g | US-Intensität Volt | Induktionsperiode Min. | Beschallungsdauer Min. | Temperatur nach Reaktion °C | Polymerisationsgrad P | Ausbeute Proz. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,0 | 10,0 | 0,2 | 1250 | 10 | 20 | 73 | 2800 | 67 |
| 1,0 | 10,0 | 0,1 | 1250 | 15 | 20 | 71 | 9900 | 88 |
| 1,0 | 10,0 | 0,05 | 1250 | 32 | 20 | 70 | 8350 | 88 |
| 2,0 | 9,0 | 0,2 | 1250 | 14 | 20 | 76 | 1200 | 69 |
| 2,0 | 9,0 | 0,1 | 1250 | 15 | 20 | 73 | 5700 | 87 |
| 2,0 | 9,0 | 0,02 | 1250 | 27 | 20 | 76 | 5400 | 60 |
| 2,0 | 9,0 | 0,01 | 1250 | 70 | 20 | 72 | 5800 | 45 |
| 1,0 | 10,0 | 0,1 | 1250 | 15 | 20 | 70 | 11200 | 88 |
| 1,0 | 15,0 | 0,1 | 1250 | 21 | 20 | 70 | 9900 | 85 |
| 1,0 | 20,0 | 0,1 | 1250 | 26 | 20 | 64 | 8800 | 85 |

Es ist bemerkenswert, daß sich für die Katalysatormenge, sowie für das Volumverhältnis „Vinyl-Monomer/Wasser-Phase" als Funktion vom Polymerisationsgrad ein Optimum zeigt. Für unsere weiteren Untersuchungen eignete sich ein Verhältnis des Reaktionssystems : 1 ccm Vinylazetat auf 11 ccm Wasser-Phase mit 0,1 g Katalysator in der Wasser-Phase am besten.

Versuch 2 (Emulsionspolymerisation mit Ultrabeschallung, ohne Stabilisator wiederholt). Um die Wirkung des Emulsions-Stabilisators (in unserem Fall Natriumoleat) zu sehen, haben wir nochmals den Versuch, ungefähr wie in Tab. 2, wiederholt, unter besonderer Betrachtung der kolloid-phänomenologischen Übergänge: Man wärmt 11,0 ccm Wasser-Phase, die 0,1 g Katalysator enthält, auf 30° C vor. Über diese wässerige Katalysatorlösung schichtet man 1,0 ccm Vinylazetat und beschallt. Die obere Monomeren-Schicht fängt sofort an, sich kegelförmig zu deformieren. Von der Spitze aus emulgiert sich das Vinyl-Monomere in sichtbar groben Tropfen in die untere Wasser-Schicht hinein. Diese Erscheinung ist bekanntlich durch das gegenseitige Schallgeschwindigkeitsverhalten an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten (6), in diesem Fall: Vinylazetat und Wasser, verursacht. In den ersten 1 bis 2 Minuten ist nur die obere Schicht trüb weiß. Nach 3 bis 4 Minuten wird die untere Schicht auch trüb, gleichzeitig verschwindet die obere Schicht, und das System wird vollständig umgerührt. Aber die hierbei entstandene Emulsion ist sehr unbeständig. Sie enthält meist nur grobe, sichtbare Tropfen und beim Abschalten der Beschallung trennt sie sich sofort in zwei schwach getrübte flüssige Phasen. Bei weiterer Beschallung verschwindet merkwürdigerweise allmählich die weiße Trübung, und nach etwa 10 Minuten Beschallung wird das System eine Emulsion grober, klarer Tropfen. Einige Minuten danach tritt endlich eine schöne blaue Opaleszenz ein. Nach noch einigen Minuten Beschallung wandelt sich das System zu dicker, milchiger Emulsion um, woran Beginn der Polymerisation zu erkennen ist. Die Zeit-

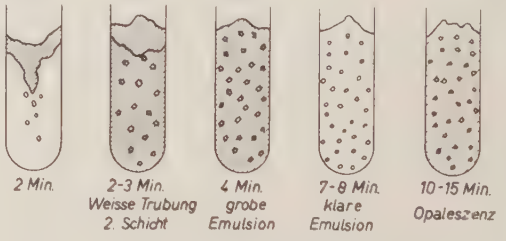



Abb. 1 Die verschiedenen Phasen der Emulgierung

Tabelle 4
Emulgierung bei steigender Bestallungsdauer

| Vinyl-azetat ccm | Wasser-Phase ccm | Katalysator g | Induktionsperiode Min. | Beschallungsdauer*) Min. | Temperatur nach Reakt. °C | Polymerisationsgrad P | Ausbeute Proz. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,0 | 11,0 | 0,1 | 19,0 | 0 | 70 | 1800 | 1,7 |
| 1,0 | 11,0 | 0,1 | 19,0 | 5 | 70 | 3270 | 28 |
| 1,0 | 11,0 | 0,1 | 17,5 | 10 | 70 | 11670 | 86 |
| 1,0 | 11,0 | 0,1 | 18,0 | 20 | 70 | 10320 | 88 |
| 1,0 | 11,0 | 0,1 | 17,5 | 30 | 70 | 10550 | 86 |

*) Schallintensität 1250 Volt.

dauer bis zum Eintreten milchiger Trübung nennt man gewöhnlich „Induktionsperiode". Die Beschallungsdauer in bezug auf die Polymerisation wurde vom Ende der Induktionsperiode an gerechnet. Abb. 1 gibt ein schematisches Bild des Emulgierungsverlaufes während der Induktionsperiode.

Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Die Ergebnisse stimmen mit denen der vorhergehenden Versuche (Tab. 2) befriedigend überein. Es ist also klar, daß die Ultraschall-Emulsionspolymerisation gegenüber der mechanischen Rührung sowohl hinsichtlich des Polymerisationsgrades, als auch der rascheren Erreichung desselben stark ausgezeichnet ist. Es ist auch zu bemerken, daß die Induktionsperiode mit dem Polymerisationsgrad zsammenhängt. Mit mechanischen Rührungen bei 70° C beträgt die Induktionsperiode nämlich nur 2,5 Minuten, und nach einem weiteren Rühren von 30 Minuten erreicht der Polymerisationsgrad nur den Wert 7330 (s. Tab. 1), während er bei Ultra-Beschallung einen Wert von über 10000 nach 10 Minuten zeigt.

Versuch 3 (Ultraschall-Emulsionpolymerisation mit Stabilisator). Wir haben den Versuch unter zwei verschiedenen Bedingungen durchgeführt. In einem Fall wurde Katalysator und Stabilisator dem System (Natriumoleat) von Anfang an zugesetzt, so daß Emulgierung und Polymerisation bei Gegenwart von Katalysator und Stabilisator vor sich gehen. Im anderen Fall wurde die Emulsion des monomeren Vinyls zuerst unter Zusatz von Stabilisator, aber ohne Katalysator hergestellt.

Zu dieser Emulsion fügt man die Katalysator-Lösung hinzu und läßt die Polymerisation eintreten. Wir versuchten also, den Emulgierungsvorgang vom Polymerisierungsvorgang zu trennen. Jedenfalls wirkte der Stabilisator in unseren Versuchen nur so, daß er die anfänglich weiße Trübung und Bildung grober Monomeren-Emulsion etwas schneller eintreten läßt und infolgedessen die Induktionsperiode einigermaßen verkürzt. Das System ergibt aber niemals vor dem Beginn der Polymerisation eine milchtrübe, beständige Emulsion, trotz des Vorhandenseins des Stabilisators. Die merkwürdige Erscheinung, daß die weiße Trübung der Monomeren-Emulsion gleich vor dem Beginn der Polymerisation fast verschwindet und das System sich zu einer klaren, groben Tropfen-Emulsion verändert, wurde auch beobachtet.

Die Versuchsresultate sind aus Tab. 5 und 6 ersichtlich.

Tabelle 5
Stabilisator und Katalysator von Anfang an zugesetzt

| Vinyl-azetat ccm | Wasser-Phase ccm | Stabilisator g | Katalysator g | Induktionsp. Min. | Beschallungsdauer Min. | Temperatur nach Reakt. °C | Polymerisationsgrad | Ausbeute Proz. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,00 | 11,0 | 0,005 | 0,05 | 18 | 20 | 66,5 | 9820 | 89 |
| 1,00 | 11,0 | 0,01 | 0,05 | 13 | 20 | 65 | 3000 | 87 |
| 1,00 | 11,0 | 0 | 0,1 | 18 | 20 | 70 | 10320 | 88 |
| 1,00 | 11,0 | 0,005 | 0,1 | 15 | 20 | 64 | 5250 | 91 |
| 1,00 | 11,0 | 0,01 | 0,1 | 12 | 20 | 66 | 4630 | 88,5 |
| *) Kontrollversuche mit mechanischer Rührung (30 Minuten bei 65° C). | | | | | | | | |
| 1,00 | 11,0 | 0,01 | 0,1 | 5 | 30 | 65 | 2760 | 85,5 |

Tabelle 6

Katalysator nach Emulgierung zugesetzt

| Vinylazetat ccm | Wasser-Phase ccm | Stabilisator g | US-Emulgierung Min. | Temp. nach Emulg. °C | Katalysator (0,1 g in 2,0 ccm Wasser gelöst) zugefügt und weiter behandelt. | Induktionsperiode Min. | Reaktionsdauer Min. | Temp. nach Reaktion °C | Polymerisationsgrad | Ausbeute Proz. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,00 | 9,00 | 0 | 4 | 50 | | 2,8**) | 30 (Stehen) | 65 | 7070 | 56 |
| 1,00 | 9,00 | 0,01 | 4 | 50 | | 2,3**) | 30 (Stehen) | 65 | 2180 | 47 |
| 1,00 | 9,00 | 0,01 | 10 | 60–50*) | | 2,4**) | 30 (Stehen) | 65 | 3210 | 49 |
| 1,00 | 9,00 | 0,01 | 4 | 50 | | 15,5 | 10 (USW) | 66 | 5250 | 81 |
| 1,00 | 9,00 | 0,01 | 4 | 50 | | 15 | 20 (USW) | 66 | 5750 | 88 |
| 1,00 | 9,00 | 0,01 | 10 | 60–50*) | | 14 | 10 (USW) | 66 | 6760 | 83 |
| 1,00 | 9,00 | 0,01 | 10 | 60–50*) | | 15 | 20 (USW) | 66 | 6300 | 84 |

*) Abgekühlt bis 50° C, um die Temperatur nach Emulgierung mit 4 Minuten beschallten Proben zu egalisieren.

**) Kontrollversuche ohne Ultraschall, und zwar wurde nach Zufügen des Katalysators das System 30 Sekunden mit Ultraschall gemischt und weiter beim Stehen bei 65° C. polymerisieren lassen.

Aus Tab. 5 ersieht man den Einfluß der Stabilisatormenge, und daß der Polymerisationsgrad stark erniedrigt wird.

Diese Wirkung ist schon aus anderen Versuchen bekannt und erklärt sich durch Entstehung von mehr Initiatoren (aktivierten Monomeren), welche durch Emulgierung bei Gegenwart des Stabilisators erzeugt wurden (7). Tab. 6 stellt die Resultate dar, wenn Emulgierung und Polymerisation nacheinander stattfinden. Der Polymerisationsgrad liegt ein wenig höher als in Tabelle 5, bei sonst gleichen Bedingungen. Man könnte dies durch die Annahme verständlich machen, daß im vorhergehenden Versuch, in dem der Katalysator von Anfang an dem System zugesetzt war, er während der Emulgierungsdauer, d. h. vor Beginn der Polymerisation, durch den Ultraschall etwas zersetzt würde.

## 4. Schlußbemerkung

Es scheint soweit klar, daß die Emulsionspolymerisation von Vinylazetat mit wasserlöslichem Katalysator (Ammoniumpersulfat) mit in der Wasser-Phase molekulargelöstem Monomeren beginnt. Dann kann man, nach dem beobachteten Emulgierungsvorgang (siehe Abb. 1), die Ultraschall-Wirkung in folgende zwei Stufen zerlegen: Die erste Stufe ist der Auflösungsvorgang der Monomeren in die Wasser-Phase und die zweite der Ablauf der Polymerisationsreaktion. Während der Bildung einer groben, unbeständigen Emulsion mit schwacher Trübung läuft der erste Vorgang ab. Die eigentliche Polymerisationsreaktion ist gekennzeichnet durch eine konzentrierte, milchig-trübe Emulgierung. Diese Emulsion sollte eine recht komplizierte Zusammensetzung haben. In derselben schweben mindestens Teilchen aus reinen Monomeren, mit Polymeren-Schicht bedeckte monomere und polymere Teilchen verschiedener Polymerisationsgrade. Die wechselseitige Wirkung dieser Teilchen auf den Polymerisationsvorgang ist noch kaum diskutierbar. Die weitere Untersuchung wird unter besonderer Berücksichtigung des Temperatureinflusses auf Emulgierungsvorgang, Löslichkeit und Polymerisationsreaktion fortgesetzt.

## Literaturverzeichnis

1) Sata, N., H. Okuyama u. M. Chujo, Kolloid-Z. **121**, 49 (1951). (Literaturverz. 1).

2) Hohestein, W. P. u. H. Mark, J. Polym. Sci. **1**, 127, 549 (1946); W. D. Harkins, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1284 (1947); J. Polym. Sci. **5**, 217 (1950).

3) Ostroski, A. S. u. R. B. Stamburgh, J. Appl. Phys. **21**, 478 (1950).

4) Sakurada, I., J. Ind. Chem. Soc. Japan 47, 135 (1944); R. Houwink, J. Pract. Chem. **157**, 15 (1940).

5) Schulz, G. V., Kolloid-Z. **115**, 90 (1949).

6) Bergmann, L., Der Ultraschall (Zürich 1949), S. 130.

7) Okamura, S., Die Emulsionspolymerisation und ihre Anwendung [japan.] (Kyoto 1949).

*Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln*

# Teilchengröße und Grenzflächenerscheinungen in Emulsionen

## I. Eine neue Emulgiervorrichtung

### Abhängigkeit der Tröpfchenradien von den mechanischen Zerteilungsbedingungen

*Von L. Jürgen-Lohmann*

*Mit 3 Abbildungen*

(Eingegangen am 29. Juli 1951)

Im Anschluß an Arbeiten über Emulsionspolymerisation[1]), [2]), bei denen sich eine einfache Beziehung zwischen der Teilchenzahl im Latex und der Menge des angewandten Emulgators ergab, wurde eine Reihe von Untersuchungen an typischen Emulsionen ausgeführt, zunächst mit dem Ziel, die Abhängigkeit der Teilchenzahl beziehungsweise des Teilchenradius in Emulsionen von der Emulgatormenge beziehungsweise der Emulgatorkonzentration zu bestimmen. Später schlossen sich daran Messungen der Grenzflächenspannung disperse Phase/wäßrige Emulgatorlösung und der Wanderungsgeschwindigkeit der Emulsionströpfchen im elektrischen Feld an. Im Laufe dieser Untersuchungen zeigte es sich, daß die zur Herstellung der Emulsionen angewandten Methoden zu unbefriedigenden Ergebnissen führten. Mit den älteren Verfahren, der englischen Methode, der Kontinental-Methode, dem einfachen und dem intermittierenden Schütteln gelang es nicht, Emulsionen mit reproduzierbaren Eigenschaften zu erhalten. Bei den modernen Emulgiervorrichtungen, dem Turbomischer, den Apparaturen mit Homogenisierkopf, dem Düsenvernebler, waren die Emulsionen mehr oder weniger stark verunreinigt durch Schmiermittel wie Graphit aus den Achsendichtungen, durch abgeriebene Metallteilchen und Metallsalze. Außerdem konnte die Temperatur während des Herstellungsprozesses nicht konstant gehalten werden. Da aber besonders die Grenzflächenerscheinungen schon durch Spuren von Verunreinigungen stark beeinflußt werden, war ein Emulgiergerät erwünscht, in dem die Emulsion nur mit einem unangreifbaren Material in Berührung kam. Außerdem sollte möglichst die Wirksamkeit moderner Apparaturen erreicht werden. So entstand schließlich die in Abb. 1 wiedergegebene, ganz aus Glas gebaute, neue Emulgiervorrichtung.

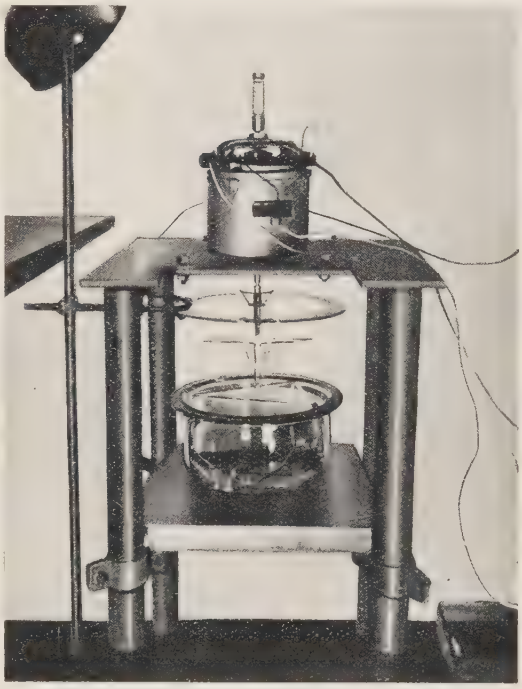


Abb. 1 Emulgiervorrichtung aus Glas

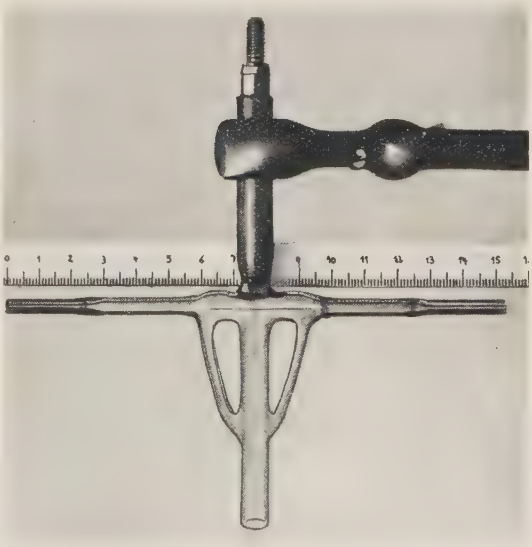


Abb. 2 Der sich selbsttätig füllende Rotor

Sie ist auf der Photographie der Übersichtlichkeit halber auseinandergezogen. Man kann sie als eine Art Düsenvernebler ansehen, bei dem Düsendruck und Flüssigkeitstransport von Zentrifugalkräften bewirkt werden.

[1]) Wintgen, R. u. G. Sinn, Kolloid-Z. **122**, 103 (1951).

[2]) Wintgen, R. u. L. Jürgen-Lohmann, Kolloid-Z. **122**, 144 u. 148 (1951); **123**, 127 (1951).

Der wichtigste Teil des Apparates ist der aus Glasrohr gefertigte Rotor (s. Abb. 2 mit Zentimetermaßstab). Seine beiden horizontalen Seitenarme münden in Kapillaren von 1 mm Innendurchmesser aus. Die Kapillaren sind mit scharfem Rand abgebrochen (nicht verschmolzen). Von den beiden vertikalen Rohren ist das obere an der Ansatzstelle zugeschmolzen. Der in dieses Rohr mit Picëin eingekittete Metallkern, der an seinem oberen Ende ein Gewinde trägt, dient zur Befestigung des Rotors an der Achse eines Hauptschlußmotors. Das untere vertikale Rohr ist das Ansaugrohr für die zu emulgierende Flüssigkeit. Etwa 3 cm oberhalb seiner unteren Öffnung zweigen zwei englumige, schräg nach oben führende Röhrchen ab, die das Ansaugrohr mit den Seitenarmen verbinden. Mit dieser Hilfskonstruktion wird die automatische Füllung des Rotors auf folgende Weise bewirkt: Taucht man das Ansaugrohr etwa 1 cm tief in das zu emulgierende Flüssigkeitsgemisch ein und versetzt den Rotor darauf in Rotation, so steigt die Flüssigkeit im Ansaugrohr hoch, und zwar mit ebener Oberfläche. Bei 2000 Umdrehungen pro Minute wird das Gemisch etwa 2 cm hochgedrückt. An dieser Stelle sind die seitlichen Ansatzröhrchen angebracht. In diesen wird dann die Flüssigkeit infolge der Zentrifugalkraft hinaufgetrieben und aus den Seitenarmen hinausgeschleudert. Dabei wird noch im Rotor befindliche Luft mit herausgerissen. Da außerdem der Strömungswiderstand in den sehr engen Ansatzröhrchen viel größer ist als in dem weiten mittleren Ansaugrohr, strömt jetzt die Flüssigkeit durch das mittlere Ansaugrohr nach. Der Rotor hat sich selbsttätig gefüllt.

Als Emulgiergefäß dient z. B. der obere, glokkenförmige Teil eines Exsikkators. Er wird mit einem aufgeschliffenen, in der Mitte durchbohrten Glasdeckel verschlossen. Der Abstand der Gefäßwandung von den Kapillaröffnungen der Seitenarme des Rotors beträgt etwa 2 cm. Auf dem Boden des Emulgiergefäßes sind Kribben angebracht. Sie bestehen aus Glasplatten (Flachglas), die über die Flüssigkeitsoberfläche hinausragen und derart angebracht sind, daß das Ansaugrohr in dem spitzen Winkel, den die Platten miteinander bilden, rotiert (s. Abb. 1). Die Kribben sollen eine Wirbelbildung, die zum Leerlaufen des Rotors und damit zum Durchgehen des Hauptschlußmotors führt, verhindern. Als zusätzliche Sicherung wird die Spannung über dem Anker des Motors zur Steuerung eines Relais benutzt, das die Stromzufuhr bei Überschreiten einer einstellbaren Tourenzahl unterbricht.

Besondere Schwierigkeiten machte der Schaum. Er trat bei bestimmten Emulgatorkonzentrationen in großen Mengen aus dem Deckelloch für den Rotor aus. Es wurde schließlich eine einfache Lösung gefunden: In das Deckelloch kam ein abgesprengter kleiner Trichter (4 cm $\phi$), durch den die Achse des Rotors hindurchging. Der Schaum stieg jetzt merkwürdigerweise höchstens bis zur Hälfte in den Trichter hinein und fiel dann schnell zusammen.

Die Emulsionen erwärmten sich während der Herstellung auf etwa 40° C. Es wurde darum die Apparatur mit einem Kühlmantel versehen und auf 25° C gehalten. In Abb. 1 ist der Kühlmantel der besseren Übersichtlichkeit wegen nicht mit abgebildet worden.

Mit dieser Apparatur werden Emulsionen in der folgenden Weise hergestellt: Man füllt das zu emulgierende Flüssigkeitsgemisch in das Emulgiergefäß. Die Flüssigkeitsmenge darf nicht so groß sein, daß die Kribben überspült werden. Sodann setzt man die Emulgiervorrichtung derart zusammen, daß das Ansaugrohr etwa 1 cm tief in das Flüssigkeitsgemisch eintaucht. Nach Ingangsetzung des Motors füllt sich der Rotor in der oben beschriebenen Weise automatisch. Das zu emulgierende Gemisch wird infolge der auftretenden Zentrifugalkraft aus den Kapillaren hinaus und gegen die Gefäßwandung geschleudert. Es sammelt sich im unteren Teil des Emulgiergefäßes und beginnt den Umlauf von neuem.

Zur Charakterisierung der Leistung des Rotors ist in Abb. 3 die Volumgeschwindigkeit (Liter/Minute) in Abhängigkeit von der Tourenzahl (Umdrehungen/Minute) für Wasser von 25° C wiedergegeben.

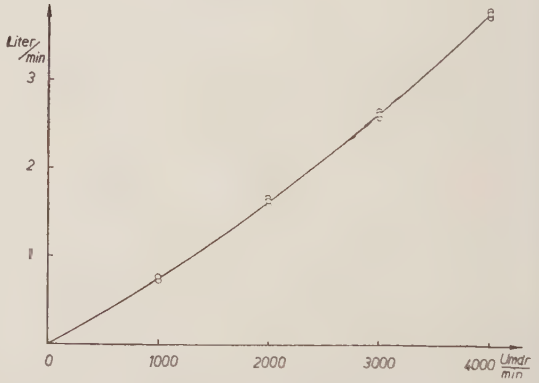



Abb. 3 Abhängigkeit des pro Minute aus dem Rotor herausgeschleuderten Wasservolumens von der Tourenzahl

In dieser Apparatur wurden Emulsionen von Xylol in wässeriger Lösung von Türkischrotöl (Rizinusölsulfonat) und von Petroleum in wässeriger Lösung von Natriumoleat bei verschiedenen Tourenzahlen $\tau$ und verschiedener Emulgierdauer t hergestellt. Tab. 1 enthält die Ergebnisse.

Die Tröpfchenzahl $\nu$ in 100 g Emulsion wurde durch Auszählung nach passender Verdünnung im Immersions-Ultramikroskop nach Zsigmondy bestimmt. s, die Anzahl Gramm dispersen Kohlen-Wasserstoffs in 100 g Emulsion, ergab sich bei den Xylol-Emulsionen analytisch aus einer Wasserdampfdestillation, bei den Petroleum-Emulsionen durch Ermittlung des Verdunstungsverlustes aus einer Differenzwägung des Emulgiergemischs vor und nach der Emulgierung. Die A-Werte der Tabelle 1 zeigen, daß bei den Petroleum-Emulsionen praktisch keine Verdunstungsverluste auftreten; hier beträgt die Ausbeute immer 100%. Bei den Xylol-Emulsionen waren dagegen die Verdunstungsverluste relativ hoch, die Ausbeute schwankte um 90%. Es wurde in keinem Fall beobachtet, daß nicht emulgierter Kohlen-Wasserstoff aufrahmte, immer war der gesamte vorhandene Kohlen-Wasserstoff in die disperse Phase überführt worden.

Tabelle 1

Tröpfchenradien in Xylol/Türkischrotöl- und Petroleum/Natriumoleat-Emulsionen bei wechselnden Tourenzahlen und Emulgierzeiten

| | Nr. | $\tau$ | t | E | S | W | $\nu \cdot 10^{-13}$ | s | $r \cdot 10^7$ | A |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Xylol/Türkischrotöl-Emulsionen | 1 | 2500 | 15 | 1,57 | 14,35 | 84,08 | 9,48 | 13,07 | 337 | 89,7 |
| | 2 | 2500 | 30 | 1,58 | 14,36 | 84,06 | 14,09 | 12,47 | 291 | 85,0 |
| | 3 | 2500 | 60 | 1.59 | 14,37 | 84,04 | 16,34 | 12,93 | 280 | 88,4 |
| | 4 | 2500 | 60 | 1,58 | 14,39 | 84,03 | 17,73 | 13,43 | 276 | 92,3 |
| | 5 | 2500 | 120 | 1,59 | 14,35 | 84,05 | 13,05 | 9,25 | 270 | 60,8 |
| | 6 | 2500 | 240 | 1.58 | 14,36 | 84,06 | 19,88 | 13,72 | 268 | 94,8 |
| | 7 | 2500 | 360 | 1.58 | 14,35 | 84,07 | 20,29 | 13,45 | 264 | 92,8 |
| | 8 | 4000 | 15 | 1,58 | 14,33 | 84,10 | 21,56 | 13,67 | 260 | 94,7 |
| | 9 | 4000 | 15 | 1,61 | 14,36 | 84,04 | 19,96 | 13,39 | 265 | 92,2 |
| | 10 | 4000 | 30 | 1.61 | 14,36 | 84,03 | 23,13 | 13,13 | 251 | 90,1 |
| | 11 | 4000 | 30 | 1.60 | 14,39 | 84,01 | 23,75 | 13,39 | 250 | 92,0 |
| | 12 | 4000 | 60 | 1,59 | 14,38 | 84,03 | 23,77 | 13,31 | 250 | 91,4 |
| | 13 | 4000 | 60 | 1,59 | 14,37 | 84,10 | 23,20 | 13,14 | 251 | 90,1 |
| | 14 | 4000 | 120 | 1.59 | 14,37 | 84,04 | 23,56 | 13,13 | 249 | 90,0 |

| | Nr. | $\tau$ | t | E | S | W | $\nu \cdot 10^{-13}$ | s | $r \cdot 10^7$ | A |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Petroleum/Na-oleat-Emuls. | 15 | 4000 | 10 | 1,04 | 14,19 | 84,77 | 99,67 | 14,19 | 161 | 100 |
| | 16 | 4000 | 20 | 1,04 | 14,19 | 84,77 | 279,60 | 14,19 | 114 | 100 |
| | 17 | 4000 | 30 | 1,04 | 14,19 | 84,77 | 285,60 | 14,19 | 114 | 100 |
| | 18 | 4000 | 60 | 1,04 | 14,19 | 84,77 | 280,31 | 14,19 | 114 | 100 |
| | 19 | 4000 | 120 | 1,04 | 14,19 | 84,77 | 278,85 | 14,19 | 114 | 100 |
| | 20 | 4000 | 180 | 1,04 | 14,19 | 84,77 | 273,09 | 14,19 | 115 | 100 |

$\tau$ : Zahl der Umdrehungen pro Minute
t : Emulgierdauer in Minuten
E, S, W : Gramm Emulgator, Kohlenwasserstoff, Wasser in 100 g Emulgiergemisch
$\nu$, s : Teilchenzahl und Gramm dispersen Kohlenwasserstoffs in 100 g Emulsion
r : Tröpfchenradius in cm
A : Ausbeute = Gramm disperser Kohlenwasserstoff aus 100 g eingesetztem.

Tab. 1 zeigt, daß der Radius der Emulsionströpfchen mit steigender Emulgierdauer abnimmt, schließlich nur noch sehr langsam. Bei 2500 Umdrehungen pro Minute ist ein Grenzwert nach 360 Minuten offenbar noch nicht ganz erreicht, bei 4000 Umdrehungen pro Minute dagegen schon nach 30 Minuten. Längeres Emulgieren bringt keine Erniedrigung des Radius mehr.

Unter sonst gleichen Versuchsbedingungen ist demnach bei einer festliegenden Umdrehungszahl ein bestimmter Teilchenradius nicht durch Verlängern der Emulgierzeit zu verkleinern. Dieser Grenzradius sinkt mit steigender Tourenzahl und wird bei höheren Tourenzahlen eher erreicht als bei niedrigeren.

Die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse (s. Nr. 3 und 4, 8 und 9, 10 und 11, 12 und 13) ist als sehr befriedigend zu bezeichnen.

Um die Wirksamkeit der neuen Emulgiervorrichtung mit der einer der gebräuchlichen, modernen Apparaturen vergleichen zu können, sind in Tab. 2 einige mit dem Turbomischer und mit der eben beschriebenen Glasapparatur hergestellte Emulsionen zusammengestellt.

Tabelle 2

Xylol/Türkischrotöl-Emulsionen. Vergleich der Wirksamkeit von Turbomischer und neuer Emulgiervorrichtung (30 Minuten bei 4000 Umdr./Min.).

| Nr. | Herstellungsart der Emulsionen | E | S | W | $r \cdot 10^7$ | A |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | neue Emulgier- | 1,61 | 14,36 | 84,03 | 251 | 90,1 |
| 11 | vorrichtung | 1,60 | 14,39 | 84,01 | 250 | 92,0 |
| 12 | „ | 1,59 | 14,38 | 84,03 | 250 | 91,4 |
| 13 | „ | 1,59 | 14,37 | 84,10 | 251 | 90,1 |
| 14 | „ | 1,59 | 14,37 | 84,04 | 249 | 90,0 |
| 21 | Turbomischer | 1,51 | 14,31 | 84,18 | 244 | 69,2 |
| 22 | „ | 1,49 | 14,25 | 84,26 | 250 | 61,4 |
| 23 | „ | 1,48 | 14,25 | 84,27 | 240 | 55,1 |
| 24 | „ | 1,49 | 14,32 | 84,19 | 244 | 55,0 |

Die Tab. 2 zeigt, daß die neue Emulgiervorrichtung die gleiche Wirksamkeit besitzt wie der Turbomischer. Ihre Leistung kann noch erheblich gesteigert werden durch Erhöhung der Umdrehungszahl.

Zusammenfassung

Es wird eine neue Laboratoriums-Emulgiervorrichtung beschrieben, in der die Emulsion nur mit Glas in Berührung kommt. Bei einer Tourenzahl von 4000 Umdr./Min. hat die neue Apparatur die gleiche Wirksamkeit wie moderne in der Technik benutzte Emulgiermaschinen.

Es gelingt mit ihr, isodisperse Emulsionen streng reproduzierbar herzustellen. Die Wirksamkeit des neuen Emulgiergerätes kann durch Erhöhung der Tourenzahl noch wesentlich gesteigert werden.

Bei den mit dieser neuen Emulgiervorrichtung hergestellten Emulsionen ergab sich, daß die Tröpfchenradien in den Emulsionen von der Zusammensetzung des zu emulgierenden Gemisches, der Tourenzahl und der Emulgierdauer abhängen. Sie erreichen jedoch nach einer gewissen Emulgierzeit Grenzwerte, die durch länger fortgesetztes Emulgieren nicht mehr unterschritten werden können. Diese bei den gegebenen Versuchsbedingungen überhaupt erreichbaren kleinsten Tröpfchenradien wurden Grenzradien genannt.

In einer in Kürze folgenden Arbeit soll die Abhängigkeit der Grenzradien von der Emulgatorkonzentration an verschiedenen Emulsionssystemen untersucht werden.

# Wissenschaftliche Kurzberichte

*Kurz-Mitteilungen sichern rasch* ***die Priorität.*** *Erscheinungstermin ca. innerhalb 2 – 6 Wochen nach Einreichung. Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnung mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof. F. H.* ***Müller,*** *Marburg/L., Calvinstraße 14.*

***Herausgeber und Verlag***

## Über konzentrierte Gallerten

*Von R. Auerbach (Neumünster, Holstein)*

*Mit 3 Abbildungen*

(Eingegangen am 16. August 1951)

In einer früheren Arbeit (1) wurden Ergebnisse mitgeteilt, die sich vorwiegend auf die mechanischen Eigenschaften verdünnter Gallerten bezogen.

M. H. Fischer und Mitarbeiter haben in verschiedenen Veröffentlichungen — zuletzt vor wenigen Monaten (2) in dieser Zeitschrift — darauf hingewiesen, daß man es in der konzentrierten Gallerte, insbesondere auch beim lebenden Protoplasma, mit einem System zu tun hat, bei dem das Wasser als Hydrat immobilisiert ist. Das System ist quasi wasserfrei, d. h. frei von „freiem" Wasser.

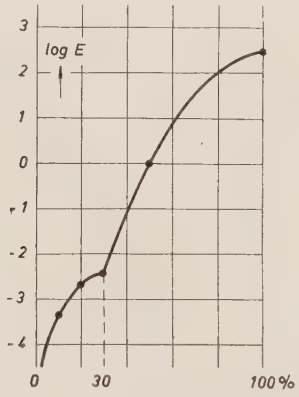



Abb. 1 Elastizitätsmodul von Gelatinegallerten

Im folgenden soll ergänzend insbesondere auf den physikalischen Unterschied zwischen verdünnten und konzentrierten Gallerten hingewiesen werden. Abb. 1 zeigt den Elastizitätsmodul in kg/mm² von Gelatinegallerten bei 23...24°C in Abhängigkeit von ihrer Konzentration in % (l. c. Anm. 1). Die Ordinate ist der Übersicht wegen logarithmiert. Man erkennt deutlich zwei verschiedene Konzentrationsfunktionen für verdünnte bzw. konzentrierte Gallerten. Für erstere gilt die bekannte quadratische Abhängigkeit, während letztere einen stärkeren Anstieg nach einer anderen Funktion zeigen. Vielleicht sind in diesem Gebiet die von F. Dessauer (3) diskutierten wellenmechanischen Distanzkräfte verantwortlich, die bei gegenseitiger Annäherung der Teilchen besonders stark zunehmen.

Die Grenze zwischen beiden Gebieten erscheint sehr ausgeprägt — im vorliegenden Fall bei 30% Gelatine. Es muß angenommen werden, daß dieser Wert von Zusammensetzung, Temperatur, mechanischer und thermischer Vorgeschichte beeinflußt wird.

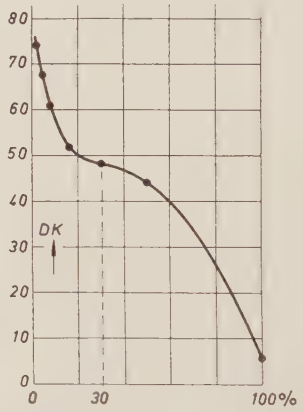



Abb. 2 Dielektrizitätskonstanten von Gelatinegallerten

Auch in der Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten (4) von der Konzentration, die in Abb. 2 wiedergegeben ist, kann man bei 30% Gelatine mindestens einen Wendepunkt, wenn nicht eine Unstetigkeit herauslesen.

Noch auffälliger wird der Unterschied zwischen beiden Gebieten, wenn man die Schallgeschwindigkeit betrachtet. Bereits E. Mach (5) hatte gefunden, daß diese in einer gequollenen Leimtafel sehr klein ist — so klein, daß man das Fortschreiten eines einzelnen Impulses beobachten kann, wenn man den Vorgang zwischen gekreuzten Nicols betrachtet. Verfasser (6) wies im Jahre

---

[1]) Auerbach, R., Kolloid-Z. **118**, 175 (1950). Voranstehend zitierte Arbeit bezieht sich auf verdünnte Gallerten, ohne daß es dort besonders zum Ausdruck gebracht wurde.

[2]) Fischer, M. H. u. W. J. Suer, Kolloid-Z. **119**, 1, 85 (1950)

[3]) Dessauer, F., Z. Naturforsch. **4 b**, 313 (1949)

[4]) Keller, R., Kolloid-Z. **29**, 193 (1921), ferner A. Kuhn, Kolloidchemisches Taschenbuch, 3. Aufl., 241 (Leipzig 1948)

[5]) Mach, E., Optisch-akustische Versuche 45, (Prag 1873).

[6]) Auerbach, R., Z. Physik **66**, 503 (1930)

1930 darauf hin, daß bei verdünnten elastischen Lösungen zwei Schallgeschwindigkeiten nebeneinander bestehen, eine große des Dispersionsmittels und daneben eine sehr kleine der elastischen Struktur.

Abb. 3 zeigt schematisiert diese Verhältnisse an Gelatine. Die Schallgeschwindigkeiten des Gels wurden dabei aus den mitgeteilten Elastizitätsmoduln berechnet. Noch ungeklärt ist die Breite des Konzentrations-Gebietes innerhalb dessen die Schallfortpflanzung gleichzeitig durch Wasser mit etwa 1500 m/sek erfolgen kann. In der Figur ist willkürlich als obere Grenze 30% Gelatine angenommen worden (7).

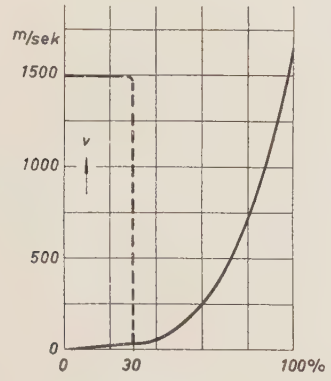


Abb. 3 Schallgeschwindigkeiten von Gelatinegallerten

Damit ist diese „Inversionsgrenze" — in dem speziell betrachteten Falle bei 30% Gelatine — in mehrfacher Hinsicht charakterisiert. Abgesehen davon, daß sie wahrscheinlich auch die Grenze der spontanen Quellung darstellt, trennt sie die beiden möglichen Zustände des Systems: Die verdünnte Gallerte verhält sich wie ein nasser Schwamm, mag auch ihre Gerüststruktur eine beliebige andere sein. Wasser und Struktur sind weitgehend unabhängig voneinander. Sie leiten den Schall unabhängig voneinander. Auch ist ihr Elastizitätsmodul unabhängig von ihrem Kompressionsmodul (l. c. Anm. 1). In ihnen erfolgt praktisch ungehinderte Diffusion hochdisperser Stoffe, m. a. W. auch die wäßrige Phase ist kohärent. Die konzentrierte Gallerte dagegen ähnelt einem organischen Glas, das zwar noch eine gewisse Reaktionsfähigkeit gegenüber Wasser besitzt, im übrigen aber ausgesprochen organophile Eigenschaften aufweist (M. H. Fischer l. c.).

[7]) Nur die kleinen Schallgeschwindigkeiten (und damit Wellenlängen), wie sie in Gallerten auftreten, lassen z. B. auch die Dimensionierung des Cortischen Organes verstehen.

*Department of Mining, The University, Leeds, 2 (Großbritannien)*

## Contact angle of water on paraffin wax

*Von B. K. Banerji*

(Eingegangen am 27. August 1951)

From thermodynamic considerations, Doss and Rao[1]) deduced the equation:

$$\cos \Theta = 2\sigma - 1,$$

where $\Theta$ = angle of contact
and $\sigma$ = fraction of surface covered by adsorbed molecules.

This equation would lead to the conclusion that when a surface is completely wetted by water, the angle of contact should be 0° and when not wetted at all, it should be 180°. Although the surface of paraffin wax is completely air-avid, the angle of contact of distilled water on a specimen of paraffin wax (May and Baker, M. Pt. 50°—60°; ash less than 0.05%) was measured as 111°, in agreement with Harkins[2]). The measurement was made with an apparatus like Del Guidice[3]) on a specimen of wax mounted on a glass plate. If the surface of paraffin wax was completely covered by air-avid hydrocarbon molecules, an angle of 180° is to be expected. But since the actual value is much less, some form of space between the molecules has to be assumed. During an X-ray investigation of certain long chain compounds Müller[4]) observed that the hydrocarbon molecules exist as closely-packed rods of elliptical cross section. The surface of paraffin wax, then, may be represented by a number of closely-packed ellipses. The fraction of surface not covered by hydrocarbon molecules, i. e. on which water could be adsorbed is given by $(4-\pi)/4$ corresponding to an angle of contact of 124° 48'. The agreement is reasonable — the discrepancy probably being due to impurities in the paraffin wax.

References

[1]) Doss, K. S. G. and B. S. Rao Proc. Ind. Acad. Sci., **7**, 113 (1938).
[2]) Harkins, W. D. and G. Jura, Alexander's Colloid Chemistry, **6**, 62
[3]) Del Guidice, G. R. M., Engng. Min. J. **137**, 291 (1936).
[4]) Müller, A., Proc. roy. Soc., **A 114**. 542 (1927).

## Berichtigung

### Strukturmechanik rheonomer Systeme XVII

Quasiviskosität und Strukturviskosität

Von H. Umstätter und R. Schwaben

Kolloid-Z. **122**, 3 (1951)

S. 134, Zeile 7 rechts muß es heißen:
$h$ = Erg. sec (statt Erg/sec).

S. 138, Gl. (23) und (25) jeweils die linke Seite, in Gl. (22) im Exponent:
$\varsigma$ (Sigma) statt $\rho$ (Rho).

S. 139, Zeile 27 links $1/\tau = 4\pi/\mathfrak{T}$ statt $1/\tau = 4\pi/\tau$.

# Bücherbesprechungen

Remsen, J., **Einleitung in das Studium der Chemie.** Neubearbeitet und herausgegeben von H. Reihlen-Tübingen. 15. Aufl. VII, 354 Seiten mit 60 Abb. (Dresden und Leipzig 1950, Verlag von Theodor Steinkopff). Preis: geb. DM 10,—.

Ein in 15 Auflagen erschienenes Werk entspricht zweifellos einem Bedürfnis. Gegen die aus zeitbedingten Gründen praktisch unveränderten Abdrucke der 10. Auflage wurden seinerzeit gewichtige Einwendungen gemacht. In der vom Autor noch vor seinem Tode durchgreifend neubearbeiteten 15. Aufl. ist diesen Beanstandungen weitgehend entsprochen worden, so daß der Remsen-Reihlen nunmehr wieder als modernes und zur Einführung in die Chemie empfehlenswertes Werk vorliegt. Es behandelt bekanntlich die Grundtatsachen der anorganischen und organischen Chemie in ausführlicher Weise und erläutert auch viele Einzelheiten, etwa der Schreibweise, Aussprache, der Ableitung von Formeln und Gleichungen usw., die in den größeren Lehrbüchern meist als bekannt vorausgesetzt werden. Dafür werden die physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten nur, soweit sie unbedingt notwendig sind, herangezogen; aus der Kolloidchemie werden nur die allerwichtigsten Tatsachen erwähnt. Kleine Fehler (z. B. die unrichtige Elektronenformel des $SO_3$ auf S. 260 oder die unzweckmäßige Bezeichnung der Eisen-Cyanokomplexe) fallen weniger ins Gewicht. Jedoch wäre bei einer Neuauflage zu überlegen, ob es notwendig ist, Ionentheorie, Periodensystem, Radioaktivität und Kernchemie vor dem Rutherford-Bohrschen Atommodell abzuhandeln, da dieses heute bereits zum Besitzstand des naturwissenschaftlich gebildeten Laien zählt.

C. Mahr (Marburg/L.)

**Anorganische Chemie.** Von K. L. Hofmann. 14. Auflage. Völlig neu bearbeitet und erweitert von U. Hofmann-Regensburg und W. Rüdorff-Tübingen. 864 Seiten mit 116 Abb. (Braunschweig 1951, Friedr. Vieweg & Sohn). Preis geb. DM 25,—.

Das beliebte und altbewährte Lehrbuch von K. A. Hofmann hat nunmehr nach achtjähriger Pause, in der nur unveränderte Zwischenauflagen möglich waren, eine umfassende Neubearbeitung erfahren, zu der sich U. Hofmann und W. Rüdorff vereint haben. Bei Erhaltung seines Schwerpunktes in der Experimentalchemie findet man zahlreiche Abschnitte physikalisch-chemischer Art an passenden Stellen in den Text eingestreut. Auch den Kolloiden im allgemeinen sind eigens einige Seiten gewidmet neben der Behandlung bestimmter kolloider Erscheinungsformen bei den einzelnen Metallen usw. Dabei darf man sich für eine Neuauflage wohl eine präzisere Behandlung der „Sichtbarkeit" der Kolloidteilchen und des Auftretens der Streustrahlung wünschen, die hier auf „gröbere Kolloidteilchen" zurückgeführt wird. — Das Massenwirkungsgesetz lernt der Leser bei der Behandlung der elektrolytischen Dissoziation des Wassers kennen, also lediglich in seiner einfachsten, exponentenfreien Fassung. Grundsätzlich sollte indessen ein Hinweis auf die vollständige Formulierung nicht fehlen, um jene nicht als endgültig erscheinen zu lassen.

Angesichts seines reichen, auch auf viele praktische Dinge bezüglichen Inhaltes erfüllt das Buch nicht nur die Aufgabe eines Lehrbuches, sondern zugleich die eines handlichen Nachschlagewerkes, das auch der kundige Chemiker als erste Auskunftsquelle gern zu Rate ziehen wird.

L. Hock (Marburg/L.)

**Lehrbuch der organischen Chemie.** Von P. Karrer-Zürich. 11. verb. Auflage. 1082 Seiten mit 6 Abb. (Stuttgart 1950, Georg Thieme Verlag). Preis: geb. DM 45,—.

Das seit Jahren wohlbekannte Werk des Schweizer Nobelpreisträgers enthält wie eine Schatztruhe den ganzen geistigen Besitzstand der klassischen organischen Chemie in einer reichen und vielseitigen Auswahl, unter besonderer Berücksichtigung auch biologisch wichtiger Verbindungen und erst jüngst erforschter Stoffe, wie etwa des Streptomycins oder der Silikone, sowie der Verwendung isotoper Atomarten. Es ist daher sowohl zur Belehrung, als auch zum Nachschlagen gleichermaßen als eine immer ergiebige Quelle zu schätzen, wobei die übersichtliche Weite des Satzbildes, klare Strukturformeln und andere Vorzüge seiner Ausstattung seine Benutzung angenehm machen. Trotz äußerer Behäbigkeit des Bandes wirkt sein Inhalt keineswegs etwa durch Überfülle erdrückend.

Konstitutionsbeweise und Aufklärung der Konfiguration, damit verbunden die Wege der Synthese, stehen durchaus im Mittelpunkt der Betrachtung. Physikalisch-chemische Theorien und technische Gesichtspunkte treten demgegenüber in den Hintergrund. Dennoch fehlt es nicht an Bemühungen, etwa die elektronentheoretischen Vorstellungen kurz und beispielsmäßig wenigstens plausibel zu machen oder die Grundzüge der Technologie des Erdöls, des Kautschuks und anderer wirtschaftswichtiger Stoffe zu skizzieren. Der Kolloidchemiker indessen wird im allgemeinen eine ergiebige Behandlung der ihm nahe liegenden Fragen vermissen. Bei dem Vorrang der genannten Prinzipien werden trotz ihrer teilweisen Übertragbarkeit die bei der Entstehung hochmolekularer Verbindungen zu erörternden Fragen und die zur Deutung ihrer besonderen Eigenschaften entwickelten Vorstellungen kaum berücksichtigt, obwohl bestehende Beziehungen zu biologischen Strukturen eine Behandlung dieser Themen reizvoll erscheinen ließen. Zusammengefaßt finden sich makromolekulare Stoffe wesentlich in einer technischen Übersichtstabelle über wichtigste Kunststoffe.

Vielleicht fürchtete der Verfasser nicht ganz ohne Grund, daß eine Ausweitung des Buchinhaltes auf die angedeuteten Themen den eigentümlichen und vor allem auch persönlich geprägten Rahmen dieses solchermaßen gerade ausgezeichneten Werkes sprengen könnte. Wer sich aber der organischen Chemie als eines tragenden Grundes auch der Kolloidforschung bewußt ist und zudem weiß, was er im „Karrer" suchen darf und was nicht, wird aus dem gediegenen Reichtume dieses beliebten Buches immer wieder dankbar die Belehrung schöpfen können, deren er bedarf.

L. Hock (Marburg/L.)

**Allgemeine und anorganische Chemie.** Von A. Roedig-Würzburg. (Lernbücher der Medizin und Naturwissenschaften) (Freiburg i. Br. 1948, Hans Ferdin. Schulz Verlag). Preis: 6,80 DM.

Der Verfasser betont im Vorwort, daß vor allem die allgemeinen und physikalischen Grundlagen der Chemie eine ausführliche Behandlung erfahren sollen. Für alle Benutzer, die die Chemie nur als Nachbarwissenschaft benötigen, ist dieses Prinzip sehr begrüßenswert, es wird jedoch nicht immer konsequent durchgeführt: Puffergemische und ihre Wirkungsweise werden auf weniger als einer Seite recht summarisch abgehandelt, während die Herstellung der technichen Eisensorten auf mehr als vier Seiten geschildert wird. So scheint dem Referenten das gebrachte Tatsachenmaterial, besonders für den Medizinstudenten, im ganzen noch zu umfangreich und gelegentlich auch zu speziell zu sein. Im übrigen ist der Text durch verschiedene Schriftgrößen nach der Wichtigkeit gegliedert und dadurch für Repetitionszwecke recht übersichtlich gestaltet. Die Darstellung ist einwandfrei, so daß das Buch auch dem Naturwissenschaftler als gute Einführung in die Chemie empfohlen werden kann.

C. Mahr (Marburg/L.)

**Chemische Koordinationslehre.** Von F. Hein-Jena. (XVII 683 S. m. 41 Abb. (Leipzig 1950, S. Hirzel). Preis geb. DM 41,—.

Dieses Buch macht die großen Fortschritte der Chemie der Komplexverbindungen seit der Zusammenfassung des damals bekannten Tatsachenmaterials im „Werner-Pfeiffer" deutlich. Da der Autor den Aufbau des als Lehrbuch und nicht als Handbuch gedachten Werkes an die Entwicklung der Komplexchemie auf Grund der chemisch-experimentellen Forschung anlehnt, entsteht eine übersichtliche Darstellung, die zwar vor allem die anorganischen Komplexverbindungen berücksichtigt, jedoch in einem umfangreichen Abschnitt auch die organischen Molekülverbindungen behandelt. Die eingehende Besprechung der modernen Vorstellung über die Natur der Bindungskräfte in den Komplexverbindungen ist besonders begrüßenswert. Den Kolloidchemiker werden vor allem die Beziehungen zwischen Komplexbildung und Kolloidchemie interessieren. Das diesem Problem gewidmete Kapitel ist allerdings nur sehr kurz, doch wird darüber hinaus jeder Benutzer die im vorliegenden Buch gegebene Gesamtschau der Koordinationslehre mit großem Nutzen für sein spezielles Interessengebiet durcharbeiten. Im Hinblick auf das außerordentlich vielseitige Tatsachenmaterial, das der Verfasser in diesem „für den aufgeschlossenen Studenten" (S. X) doch wohl zu umfangreichen Werke verarbeitet hat, bedauert man das fast vollständige Fehlen der Literaturzitate und den Mangel an quantitativen Angaben z. B. über Komplexkonstanten.

C. Mahr (Marburg/L.)

**Qualitative Arzneimittelanalyse,** von H. Mühlemann und A. Bürgin-Bern. 287 Seiten, (München-Basel 1951, Verlag Ernst Reinhardt). Preis: brosch. DM 8,60, geb. DM 11,—.

Die vorliegende Anleitung ist eine ausgezeichnete Einführung in die qualitative Arzneimittelanalyse und behandelt nicht nur die Isolierung und Abtrennung der Arzneistoffe, sondern geht vor allem auf die Identifizierung ausführlich ein. Didaktisch wertvoll ist dabei, daß an Stelle der nur selten spezifischen Fällungs- und Farbreaktionen das Schwergewicht der Erkennung auf die Bestimmung physikalischer Konstanten, besonders von Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt gelegt ist, gegebenenfalls nach vorheriger Überführung in kristallisierte Derivate. Sehr geschickt ist auch das Problem der richtigen Auswahl der Stoffe gelöst, die bei der ständig wachsenden Zahl der zu arzneilichen Zwecken verwendeten chemischen Verbindungen nicht ohne Willkür zu treffen ist. Wünschenswert wäre für eine Neuauflage nur die Einführung von Literaturhinweisen sowie von tabellarischen Zusammenfassungen der physikalischen Eigenschaften, wodurch der Wert des Buches besonders für die in Untersuchungs-Laboratorien anfallenden Aufgaben gesteigert würde.

H. Böhme (Marburg/L.)

**Adreßbuch Deutscher Chemiker 1950/51.** Herausgeber: Gesellschaft Deutscher Chemiker und Verlag Chemie. 438 Seiten. (Weinheim/Bergstr. 1950, Verlag Chemie G. m. b. H.). Preis geb. DM 12,—.

Ein willkommenes Verzeichnis leider nur der westdeutschen Chemiker, einmal nach ihren Namen, sodann nach ihren Wohnsitzen geordnet, so daß nach langem Fehlen einer solchen Liste auch die Wiederanknüpfung mancher persönlichen Fäden erleichtert wird. Die Gesellschaft Deutscher Chemiker war dabei dankenswerterweise bemüht, nach Möglichkeit auch jene Fachgenossen zu erfassen, die ihr nicht angehören. Zahlreiche Anzeigen vereinigen sich zu einem in einem besonderen Firmen- und Sachregister erfaßten recht vielseitigen Bezugsquellenverzeichnis.

L. Hock (Marburg/L.)

**A. S. T. M. Standards on petroleum products and lubricants (with related information.** (A. S. T. M. Standard-Vorschriften für Erdölprodukte und Schmiermittel). Herausgegeben vom Ausschuß D 2 der American Society for Testing Materials). XVIII, 764 Seiten mit zahlr. Abb. und Tafeln. (Philadelphia, Pa. 1950, American Society for Testing Materials). Preis: geb. 6.15 $.

Der Ausschuß D 2 der American Society for Testing Materials (ASTM) leistet seit einigen Jahrzehnten hervorragende Arbeit auf dem Gebiet der Ausarbeitung von Vorschriften über Definitionen, Spezifikationen und Prüfmethoden für Erdöle, deren Produkte und Schmiermittel. Alljährlich veröffentlicht er seine "Standards"; die für alle, welche mit Öl zu tun haben, unentbehrlich geworden sind. Neben den früher publizierten und überarbeiteten Untersuchungsverfahren werden jeweils neue Prüfmethoden im Entwurf zur Diskussion gestellt. Das Arbeitsgebiet ist in folgende Klassen unterteilt: 1. Rohöle, 2. Auto- und Flugkraftstoffe, 3. Leichte Kohlenwasserstoffe (KW), 4. Traktoren- u. Dieseltreibstoffe. 5. Lösungsmittel auf KW-Basis, 6. Kerosin u. Leuchtöle, 7. Schmieröle, 8. Turbinenöle, 9. Elektrische Isolier- u. Schalteröle, 10. Öle für den Pflanzenschutz u. sulfonierte Öle, 11. Schmierfette, 12. Petrolatum (Vaseline) u. Festparaffine.

Die neueste Auflage, ein umfangreiches Werk, enthält 125 Standard-Vorschriften (davon 112 Prüfverfahren), von denen fast die Hälfte bereits als Normen von der American Standards Association anerkannt wurden; u. a. sind Definitionen für das spez. Gew., für rheologische Begriffe, Spezifikationen, die sich auf die Nomenklatur von

Erdöl u. Erdölprodukten beziehen, solche, die sich mit der Anwendung der ASTM-Thermometer befassen, Empfehlungen für den Einkauf nicht inhibierter Mineralöle für Isolierzwecke (Transformatoren- u. Schalteröle) und Versuchsmethoden zur Prüfung u. Normung von Stabthermometern aufgeführt. — Im Anhang finden sich neben einer Reihe von Entwürfen für neue Analysenverfahren Vorschläge über Aufbau und Form der ASTM-Prüfmethoden für Erdölprodukte und Schmiermittel sowie Zusammenstellungen über alle bisher vom Ausschuß D 2 seit 1935 vorgeschlagenen und zur Information veröffentlichten Prüfverfahren und andere das Ölgebiet betreffende Publikationen. 2 Inhaltsverzeichnisse, die nach der oben angegebenen Klassifizierung und nach den ASTM D-Registernummern geordnet sind, erleichtern das Auffinden der einzelnen Verfahrensvorschriften. Nicht enthalten sind die Methoden zur Klopfmessung, die mit anderen Standards in einer besonderen Veröffentlichung [ASTM Manual of Engine Test Methods for Rating Fuels (1948 u. 50)] erschienen. — Es spricht für die Güte der in jahrelanger Arbeit von dem Ausschuß D 2 der ASTM auf- u. ausgebauten Standardmethoden, wenn der 1949 gegründete deutsche Fachnormenausschuß Materialprüfung (FNM) bzw. dessen Gruppe E [Fachnormenausschuß für Mineralöl- u. Brennstoffnormung (FAM)] seine bisher veröffentlichten Entwürfe weitgehend an die bewährten ASTM-Untersuchungsverfahren anlehnte. Für die vorzügliche Jahresarbeit des ASTM-Ausschusses D 2 gebührt allen Beteiligten aufrichtiger Dank.

R. Walter (Buer)

**Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel.** Von H. Gnamm-Stuttgart. 6. Aufl. 578 Seiten mit 43 Abb. (Stuttgart 1950, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft). Preis: geb. DM 39,50.

Das bekannte Standardwerk von Gnamm über Lösungs- und Weichmachungsmittel ist vollständig überarbeitet in einer neuen, erweiterten Auflage erschienen. Die übersichtliche Stoffeinteilung und die wertvolle Ergänzung durch viele Tabellen wurden beibehalten und so weit wie möglich der neueste Stand der Technik berücksichtigt. Wenn auch der Verfasser darauf hinweist, daß man hinsichtlich der Vollständigkeit der noch immer im Fluß befindlichen Entwicklung der Herstellung technischer Lösungs- und Weichmachungsmittel Rechnung tragen muß, so kann doch festgestellt werden, daß die Fortschritte des In- und Auslandes weitgehend Berücksichtigung gefunden haben, so daß Zweck und Aufgabe des Buches als Nachschlagewerk für die Praxis auch weiter erfüllt werden.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

**Das Färben von Papier.** Von B. Cornely-Ziegelhausen/Neckar. VII, 243 Seiten mit 17 Abbildungen und 16 Tafeln von Farbstoffmustern. (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 30,—.

Ein neues Buch, ein Handbuch für den Papierfärber, schien eine Notwendigkeit zu sein, da ältere Werke dieses besonderen Faches der Papiererzeugung teils nur übersichtsartige Ausschnitte bringen, teils überholt sind. Diese Lücke zu schließen, ist dem Verfasser gelungen. Das beweist der Aufbau des Buches, der sich auf die pädagogisch und theoretisch einfache Bedingung stützt, daß jede Färbung nur durch das Zusammenwirken von Faser und Farbstoff entstehen kann. Die Gliederung ist klar und führt etwa zu folgenden Abschnitten: Farbenlehre und Theorien über das Zustandekommen von Färbungen, in Betracht kommende Farbstoffgruppen und Umgang mit Farbstoffen, Rohstoffe und das Verhalten der Farbstoffe zu ihnen, die verschiedenen Arten des Färbens und die gebräuchlichen Vorkehrungen seiner Ausführung, Echtheitsanforderungen und -prüfung, praktische Winke und Probleme der Praxis, Schrifttum und Sachverzeichnis.

K. Brass (Prag, z. Zt. Lindau)

# Referate

## I. Geschichtliches und Biographisches

Zahn, H., H. Freudenberg und J. Müller-Heidelberg, **Prof. Dr.-Ing. E. Elöd, 60 Jahre.** (Melliand Textilberichte **32**, 279, 1951). (3 S. m. 1 Bildnis).

Würdigung der wissenschaftlichen und technischen Leistungen sowie der Persönlichkeit des derzeitigen Direktors des Staatlichen Institutes für Textilchemie in Badenweiler, E. Elöd.

L. Hock (Marburg/L.)

Winnacker, K.-München, **Zur Entwicklung der chemischen Technologie.** Ernst Berl zum Gedächtnis. (Chem.-Ing.-Techn. **23**, 105, 1951). ($1^1/_4$ S.).

Der Verfasser entwirft unter Beigabe eines Bildnisses eine Lebens- und Charakterskizze des in Pittsburg verstorbenen deutschen Technologen Ernst Berl (1877—1946), der durch seine umfassende „Chemie-Ingenieur-Technik" das Gesamtgebiet der chemischen Technologie wirkungsvoll gefördert hat und neben dieser allgemein bekannten und berühmten Leistung durch seine Studien über Adsorption und Aktiv-Kohlen sowie über die Chemie der Zellulose bedeutsame Beiträge zur angewandten Kolloidchemie geliefert hat.

L. Hock (Marburg/L.)

Kern, W.-Mainz, **Zur Entwicklung der makromolekularen Chemie.** H. Staudinger zum 70. Geburtstag. (Angew. Chem. **63**, 229, 1951). ($2^1/_2$ S.).

Eine Übersicht zu Ehren des Jubilars (*23. III. 1881) über seine entscheidenden Beiträge zur Entwicklung der makromolekularen Chemie in chemisch-wissenschaftlicher, technischer und biologischer Hinsicht — nebst einem Bildnis.

L. Hock (Marburg/L.)

## II. Chemie und Mineralogie

### *a) Physikalische Chemie*

Schmid, G.-Stuttgart, **Zur Elektrochemie feinporiger Kapillarsysteme.** I. Übersicht. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **54**, 424, 1950). (7 S.).

Bei feinporigen Kapillarsystemen (Durchmesser $< 0{,}1\ \mu$) ist die Voraussetzung für die Benutzung

der Helmholtzschen Gleichungen, daß die Dicke der elektrischen Doppelschicht gegen den Kapillarradius vernachlässigt werden kann, nicht mehr erfüllt. Neue Betrachtung: Homogener Elektrolyt, in den unbewegliche Ionen netzartig eingebaut sind. An Stelle des $\zeta$-Potentials tritt die Konzentration der Wandladungen pro Volumeneinheit der Porenflüssigkeit. Einfache mathematische Behandlung (am Beispiel des elektroosmotischen Druckes durchgeführt), bessere Anpassung an Experimente.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Lindner, R.-Göteborg, **Radioaktive Indikatoren bei der Untersuchung von Pulverreaktionen.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **54,** 430, 1950). (4 S.).

Verf. gibt eine Übersicht über Methoden und experimentelle Anordnungen zum Studium von Diffusionsvorgängen. Die „Kontaktmethode" wird in ihrer Durchführung und mit einigen Ergebnissen ausführlicher besprochen.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Roll, A.-Stuttgart, **Über den Einfluß von Ultraschall auf elektrolytische Vorgänge II.** (Z. Metallkunde **41,** 413, 1950). (4½ S.).

Die auf Grund früherer Versuche (Z. Metallkunde 41, 339, 1950) angenommene Schallstrahlungsdruckwirkung von Ultraschall auf die bei elektrolytischen Vorgängen gleichzeitig mit dem Metall abgeschiedenen Wasserstoffbläschen wird quantitativ untersucht. Die vom Ultraschall herrührende Beschleunigung der Bläschen reicht zur Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten aus und ist wirksamer als eine mechanische Rührung, wie an Versuchen mit Kupfer und Silber gemessen wurde. Die Einwirkung von Ultraschall hängt nur von der Schallintensität ab und setzt die Entstehung von Gasbläschen an den Elektroden voraus. Eine Einwirkung auf die elektrolytische Metallabscheidung tritt, solange kein Gas gleichzeitig abgeschieden wird, nicht auf.

F. Peters (Hagen)

### *c) Mineralogie*

Pfefferkorn, G.-Münster, **Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Kalkspat und dessen Realkristallbau.** (Optik **7,** 208, 1950). (9 S.).

Die Ergebnisse an Ätzfiguren, vergleichende metallographische Ergebnisse und H. Raethers Untersuchungen an ungeätzten und geätzten Spaltflächen durch Steinsalz zeigen für Kalzit elektronenmikroskopische Befunde als bisher fehlendes Bindeglied zwischen röntgenographisch erforschtem molekularen Gitterbau und lichtmikroskopisch sichtbarem Größenbereich des Kristallbaues.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

### *d) Organische Chemie*

Müller, E.-Eichtersheim bei Wiesloch, **Über den Radikalzustand ungesättigter Verbindungen.** (Fschr. chem. Forsch. **1,** 325, 1949). (92 S.).

Das Problem des Radikalzustandes ungesättigter Verbindungen wird unter dem Gesichtspunkt der heutigen Erkenntnisse eingehend behandelt, jedoch wird betont, daß die Erforschung des meta-stabilen Zustandes noch weiterer theoretischer und experimenteller Untersuchungen bedarf. Die Hilfsmittel zur Charakterisierung des Radikalzustandes sind beschrieben. U. a. werden Mono- und Biradikale und Biradikaloide des Kohlenstoffs und Stickstoffs, Singulett- und Triplett-Terme von Biradikalen und Biradikaletten, der Triplettzustand als „Radikalzustand" ungesättigter Verbindungen und das Problem der Valenztautomerie oder der Mesomerie erörtert. — 110 Literaturzitate.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

## III. Physik, Mathematik und verwandte Wissenschaften

### *b) Mathematik*

Wittig, F. E.-Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart, **Über die Umrechnung von Molprozenten in Gewichtsprozente.** (Z. Metallkde. **41,** 395, 1950). (3½ S.).

Es werden Umrechnungsformeln abgeleitet, die mit Hilfe einer Tabelle oder eines Nomogramms auf numerischem und graphischem Wege das Rechnen mit den sonst unbequemen Gleichungen ausschalten.

L. Hock (Marburg/L.)

## IV. Grenzflächenforschung

### *a) Adsorption, Chromatographie*

Pruckner, Fr., M. von der Schulenburg und G. Schwuttke-München, **Die Identifizierung adsorbierter Substanzen mittels ihrer Reflexionsspektra.** (Naturwiss. **38,** 45, 1951). (2 S.).

Für den Nachweis an festen Körpern adsorbierter farbloser Substanzen eignen sich — sofern sich die chromatographisch zu untersuchenden Stoffe genügend rein aus den Gemischen oder Lösungen selektiv adsorbieren lassen, das Adsorbens nicht im gleichen Gebiet wie die zu bestimmende Substanz selektiv absorbiert und die fraglichen Stoffe charakteristische Extinktionskurven haben — die Differenzmessungen zwischen dem am reinen Adsorbens reflektierten und dem von dem an der Luft getrockneten Adsorbat reflektierten Licht. Meßanordnung und Bedeutung des Verfahrens für chromatographische und andere Aufgaben werden angedeutet.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schramm, G. und G. Braunitzer-Tübingen, **Die Adsorptionsanalyse der Aminosäuren IV.** (Z. Naturf. **5b,** 297, 1950). (10 S.).

Auch bei $\beta$-Lactoglobulin und bei Tabakmosaikvirusprotein führt die Gruppentrennung durch Schramms Adsorptionsanalyse zu reproduzierbaren Ergebnissen; die optimalen Hydrolysebedingungen werden festgestellt und Störungen durch Zerfall von Aminosäuren bei der Hydrolyse weiter geklärt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Gyani, B. P.-Patna, Indien, **Verteilungssatz, Adsorption und chemische Reaktion. II.** (J. Phys. Coll. Chem. **53,** 1091, 1949). (10 S.).

In Fortsetzung der I. Mitteilung (1945) diskutiert Verf. die Adsorption als Spezialfall der Verteilung einer Substanz zwischen zwei Phasen. Aus verschiedenen Überlegungen wird gefolgert, daß eine gleichmäßige Verteilung der adsorbierten Teilchen an der adsorbierenden Grenzfläche unwahrscheinlich ist. Die Adsorption von gelösten Substanzen und von Gasen an Fl.-Oberflächen wird gemessen. An Hand der Ergebnisse wird die Frage der Beweglichkeit der adsorbierten Teilchen diskutiert.

H. Leugering (Kehlheim/D)

Everett, D. H., **Thermodynamik der Adsorption. II. Teil. Thermodynamik monomolekularer Schichten auf festen Oberflächen.** (Trans. Farad. Soc. **46,** 942, 1950). (16 S.). **III. Teil. Analyse und Diskussion experimenteller Daten. 46,** 957, 1950). (12 S.).

II. In Analogie zur thermodynamischen Behandlung der realen Lösungen durch Einführung von Überschußfunktionen wird ein ähnliches Verfahren für monomolekulare Adsorptionsschichten entwickelt. Als Bezugssystem wird einmal die unbewegliche Langmuir-Schicht ohne Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Molekülen (I), zum anderen eine frei bewegliche, der 2-dimensionalen idealen Gasgleichung $\phi = \Gamma \cdot RT$ gehorchenden Adsorptionsschicht (II) vorgeschlagen ($\phi$ = Spreitungsdruck, $\Gamma$ = Oberflächendichte). Die von der Mannigfaltigkeit der Anordnungsmöglichkeiten der adsorbierten Moleküle herrührenden Beiträge zu ihrer partiellen molaren Entropie ergeben sich für das erste Modell (I) zu $\overline{S}_\Theta = -R \cdot \ln [\Theta/(1-\Theta)]$ mit $\Theta$ = Bruchteil der besetzten Oberflächenplätze, und für das Bezugssystem II zu $\overline{S}_\Gamma = \overline{S}_1 - R \cdot \ln \Gamma$, wenn $\overline{S}_1$ die partielle molare Entropie für $\Gamma = 1$ bedeutet. Die nach Abzug dieser Anteile von den tatsächlich gemessenen Entropieänderungen bei der Adsorption übrigbleibenden Beträge werden als partielle Überschuß-Adsorptionsentropien definiert. Bei Verwendung des Bezugssystems I sind sie den Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgraden der adsorbierten Moleküle zuzuschreiben, während sie im Sinne des Bezugssystems II als Verminderung der freien Fläche infolge des Platzbedarfs der Moleküle zu interpretieren wären.

III. Mit Hilfe der Gleichungen $\ln p_\Gamma = \overline{\Delta H}_\Gamma / RT - \overline{\Delta S}_\Gamma / R$ und $d \ln p_\Gamma / dT = -\overline{\Delta H}_\Gamma / RT^2$ werden die differentiellen Adsorptionswärmen $\overline{\Delta H}_\Gamma$ und die partiellen Adsorptionsentropien $\overline{\Delta S}_\Gamma$ aus einer größeren Anzahl in der Literatur vorliegender experimentell bestimmter Adsorptionsisothermen ermittelt ($p_\Gamma$ = Gleichgewichtsdruck in der Dampfphase bei der Oberflächenkonzentration $\Gamma$), Es handelt sich vorwiegend um die Adsorption organischer Substanzen an Holzkohle. Die unter Zugrundelegen einer unbeweglichen Langmuirschen Adsorptionsschicht aus den genannten Größen berechneten partiellen Überschußentropien (vgl. vorsteh. Teil II) zeigen eine lineare Abhängigkeit von der Adsorptionswärme. Die Gleichung ist auch numerisch identisch mit der von Barclay und Butler gefundenen Beziehung zwischen Verdampfungsentropie und Verdampfungswärme in Volumenphasen. Bei Verwendung einer beweglichen idealen Adsorptionsschicht als Bezugssystem erhält man diese einfache Beziehung nicht. Daraus wird gefolgert, daß das unbewegliche Langmuir-Modell als Bezugssystem für monomolekulare Adsorptionsschichten überlegen ist.

K. Neumann (Gießen)

### *b) Oberflächeneigenschaften*

Ames, J., T. L. Cottrell und A. M. D. Sampson, **Elektronenmikroskopische Untersuchung von Kristalloberflächen.** (Trans. Farad. Soc. **46,** 938, 1950). (4 S. und 3 Bildtafeln).

Durch Verdunstung aus den gesättigten Lösungen bei 26° hergestellte Kristalle von Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat, Natriumchlorid, Kaliumsulfat und Kaliumalaun wurden durch Bedampfen mit Metallhäutchen überzogen und letztere nach dem Ablösen der Kristalle elektronenmikroskopisch untersucht. Störungsfrei gewachsene Kristalle zeigten praktisch strukturlose Oberflächen, während bei Gegenwart von Fremdzusätzen, wie Farbstoffen und Schwermetallsalzen, meist ziemlich unregelmäßige Stufen und Schichtungen auf den Flächen erscheinen.

K. Neumann (Gießen)

Grubitsch, H.-Helsinki, **Über die Messung der Oxydschicht auf Platin.** (Werkstoffe u. Korr. **2,** 85, 1951). (5 S.).

Während von Tödt eine Proportionalität zwischen Sauerstoffbeladung bzw. Strommenge und der Abschaltzeit einer Pt-Elektrode in einem sauerstoffhaltigen Elektrolyten angenommen wurde, ergaben Messungen des Verf. eine Proportionalität zwischen der Sauerstoffbeladung einer Pt-Oberfläche bzw. der Coulombmenge und der Quadratwurzel aus der Abschaltdauer. Die Sauerstoffbeladung der Platinoberfläche ist der absoluten, nicht der aktiven Oberfläche proportional.

F. Peters (Hagen)

Heck, C.-Nürnberg, **Zur Frage der Struktur aufgedampfter Eisenschichten.** (Z. Metallkunde **42,** 10, 1951). (2½ S.).

Die unerwarteten Interferenzen, die H. König bei der Untersuchung auf Unterlagen von Zimmertemperatur aufgedampften Eisens durch Elektronenbeugung erhielt, lassen sich erklären, wenn man für extrem dünne Schichten von aufgedampftem Eisen der angegebenen Temperatur nicht das kubisch raumzentrierte, sondern das kubisch flächenzentrierte Atomgitter annimmt, das bei größeren Dicken bzw. erhöhter Temperatur von dem raumzentrierten überdeckt wird bzw. in dieses übergeht.

F. Peters (Hagen)

### *c) Oberflächenlösungen, Adsorptionsfilme*

Schneider, V. L., R. T. Holman und G. O. Burr-Minesota, USA., **Untersuchungen an monomolekularen Filmen über die Isomerie von ungesättigten und Oxy-Fettsäuren.** (J. Phys. Coll. Chem. **53,** 1016, 1949). (14 S.).

Monomolekulare Filme von Fettsäuren auf wässerigen Lösungen zeigen Eigenschaften, die auf die Molekülstruktur zurückgeführt werden können. Untersuchungen an monomolekularen Filmen einiger ungesättigter Fettsäuren wurden bereits von verschiedenen Autoren beschrieben. In dieser Arbeit wird ein systematischer Vergleich der Eigenschaften der Filme von Isomeren ungesättigter Fettsäuren einschließlich konjugierter und nichtkonjugierter poly-ungesättigter Säuren durchgeführt. Außerdem werden einige Oxy-Fettsäuren in den Kreis der Untersuchungen einbezogen. Insgesamt werden 18 verschiedene Verbindungen untersucht. — 1. Der Grenzwert für die molekularen Oberflächen steigt mit steigender Zahl der Doppelbindungen an. — 2. In der nicht-konjugierten Reihe zeigen die cis-Isomeren eine größere molekulare Oberfläche als die trans-Isomeren. In der konjugierten Reihe bilden die trans-Isomeren monomolekulare Filme vom sogenannten kondensierten Typ. — 3. Das Anwachsen der Grenzwerte der molekularen Oberfläche mit steigender Zahl der Doppelbindungen beruht nicht auf einer Wechselwirkung der letzteren mit dem Wasser, sondern ist auf Zunahme des effektiven Molekülquer-

schnitts und der Wärmebewegung zurückzuführen. 4. Filme der Ricinelaidinsäure sind vom kondensierten, Filme der Ricinoleinsäure dagegen vom expandierten Typ. — 5. Intermolekulare Wasserstoff-Bindungen reduzieren im Falle der Diketostearinsäure den Grenzwert für die molekulare Oberfläche, während im Falle der Hydroxyketostearinsäure hierfür keine Anzeichen gefunden werden (intramolekulare Bindungen). — 6. An Beispielen wird gezeigt, daß Isomere, die sich nicht im Schmelzpunkt unterscheiden, an Hand von Untersuchungen der monomolekularen Filme identifiziert werden können.

H. Leugering (Kehlheim/D.)

### *d) Heterogene Katalyse*

Guillemin, A. u. J. Vincent-Genod, **Katalytische Wirkungen bei der Aromatisierung von Paraffinen.** (J. Chim. Phys. **47**, 583, 1950). (6 S.).

Es wird eine Zusammenfassung der Beobachtungen gegeben, welche bei der Untersuchung des Einflusses von Katalysatoren auf die Aromatisierung von schweren Erdöl-Fraktionen gemacht wurden. Gegenübergestellt werden die Versuche mit einer Laboratoriums- und einer größeren Versuchs-Apparatur, die mit fest angeordneten bzw. mit kontinuierlich umlaufenden, eine Regenerationsanlage passierenden Katalysatoren arbeiteten. Als Katalysatoren wurden Chromoxyd und Molybdänoxyd auf einem Aluminiumoxyd-Träger mit und ohne Zusatz von Vanadinoxyd- und Kalium-Vanadat-Beschleunigern verwendet. Die Gesamtoberfläche des Trägers wurde durch Stickstoffadsorption zu 80 $m^2/g$ gegenüber 222 $m^2/g$ eines in Deutschland gebräuchlichen Katalysators bestimmt.

F. Peters (Hagen)

## V. Spezielle kolloide Systeme

### *a) Sole und Gele*

Tourky, A. R. und S. E. S. El Wakkad-Kairo, **Eine Studie an Silberoxyd über Löslichkeit und Teilchengröße.** (J. Phys. Coll. Chem. **53**, 1126, 1950). (9 S.).

Hochgereinigtes Silberoxyd wurde in Wasser durch Einleiten von Stickstoff fein verteilt und die Teilchengröße entweder optisch oder nach der Sedimentationsmethode bestimmt. Die $Ag^+$- und und $OH^-$-Aktivitäten wurden als Funktion der Zeit gemessen. — Beim Auflösungsvorgang wird, unabhängig von der anfänglichen Größe der Teilchen, ein Teilchendurchmesser von 26,8 $m\mu$ nicht unterschritten, während gleichzeitig die $Ag^+$-Aktivität nicht über $1{,}15 \cdot 10^{-4}$ Mol/l ansteigt. Aus den Messungen der Ionenaktivitäten und des elektrokin. Potentials des stabilen Silberoxydsols wird auf eine ungleiche Verteilung der $Ag^+$ und $OH^-$ in der Nähe der Silberoxydpartikeln geschlossen. Auf Grund dieser Untersuchungen wird die Löslichkeit eines wenig löslichen Elektrolyten, wie Silberoxyd, von der Teilchengröße dann als unabhängig angesehen, wenn die Bedingungen für eine gleichmäßige Verteilung der Ionen in der Flüssigkeit nicht gegeben sind.

H. Leugering (Kelheim/D.)

### *b) Typische Eigenschaften von Solen und Gelen*

Dobry, A.-Paris, **Über den Elektro-Viskositäts-Effekt.** (J. Chim. Phys. **47**, 402, 1950). (5½ S.).

Der Effekt besteht in der Vergrößerung der Viskosität von Suspensionen infolge einer elektrischen Ladung der Teilchen. Die bisher nur für kugelförmige Teilchen aufgestellte Theorie (Smoluchowsky, Krasny-Ergen) führt zu einer verallgemeinerten Einsteinschen Gleichung $\eta = \eta_0(1 + K \cdot \varphi)$. Die Betrachtung des expliziten Ausdrucks für K zeigt, daß der Effekt praktisch nur meßbar sein kann, falls der Durchmesser der Teilchen $< 8 \cdot 10^{-6}$ cm und die Leitfähigkeit des fl. Mediums $< 2 \cdot 10^{-6}$ $Ohm^{-1}$. Die Möglichkeiten der experimentellen Bestimmung des Effektes werden diskutiert. Die eigenen Messungen werden an Suspensionen von Nitrozellulose in Wasser durchgeführt. Die Größenverteilung der Partikeln wird mit dem Elektronenmikroskop bestimmt. Die gemessenen und die nach der Theorie berechneten K-Werte werden miteinander verglichen. Ein der Theorie entsprechender Effekt kann nicht nachgewiesen werden. Diskussion der Theorie.

H. Leugering (Kelheim/D.)

La Mer, V. K., E. C. Y. Inn und I. B. Wilson-New York, **Bildung, Nachweis, Teilchengrößen- und Konzentrationsbestimmung von Flüssigkeitsaerosolen im Bereich 0,01 bis 0,25 $\mu$.** (J. Coll. Sci. **5**, 471, 1950). (25 S.).

Aerosole mit Teilchendurchmessern unter 0,08 $\mu$ können mit optischen Methoden nicht mehr nachgewiesen oder gemessen werden. Das Elektronenmikroskop läßt sich wegen der Flüchtigkeit der Tröpfchen nicht mehr anwenden. Verff. haben eine Methode ausgearbeitet, um Aerosole mit Teilchendurchmessern unter 0,08 $\mu$ nachweisen und untersuchen zu können: durch Kondensation von Lösungsmitteldämpfen auf den Tröpfchen werden diese in reproduzierbarer Weise auf das 5 bis 10-fache ihres ursprünglichen Radius vergrößert, so daß sie anschließend nach bekannten optischen Verfahren untersucht werden können. Es können so Partikeln bis herab zu 0,02 $\mu$ gemessen werden. (Weniger genaue Messungen noch bis 0,006 $\mu$). Ein Verfahren zur Erzeugung monodisperser Aerosole (aus 99 proz. $H_2SO_4$ sowie aus Dibutylphthalat) wird beschrieben. Durchführung und Auswertung der optischen Messungen (Extinktionsmessungen, Polarisation des Streulichts) werden im einzelnen behandelt.

H. Leugering (Kelheim/D.)

Van der Waarden, M.-Amsterdam, Holland, **Mizell-Bildung von Sulfonaten in Kohlenwasserstoffen.** (J. Coll. Sci. **5**, 448, 1950). (9½ S.).

Es werden 1 bis 40 proz. Lösungen von Naphthalinsulfonaten des Na und anderer Kationen in verschiedenen Kohlenwasserstoffen und Mineralölen untersucht. Aus der gemessenen Viskosität wird nach der Eilersschen Gleichung die Größe V (Verhältnis des rheologisch wirksamen Volumens zum wirklichen Volumen eines gelösten Teilchens) ermittelt. V steigt mit der Sulfonatkonzentration an, nimmt jedoch bei hohen Konzentrationen wieder ab. V nimmt ab bei steigender Temperatur und steigendem Aromatengehalt des Lösungsmittels. Bei steigendem Molekulargewicht des Lösungsmittels wächst V. Auch von Art und Ladung des Kations ist V abhängig. (Anstieg in der Reihenfolge H, Li, Na, K, Mg, Ca, Ba.) Die Sulfonate bilden abgeflachte, aus einer Sulfonat-Doppelschicht bestehende Mizellen, in denen die polaren Gruppen an der Innenseite angeordnet sind.

H. Leugering (Kelheim/D.)

Robinson, J. V.-Ohio, USA, **Die Viskosität von Kugelpensionen.** (J. Phys. Coll. Chem. **53,** 1042, 1949). (13½ S.).

Nach einer kurzen Diskussion der in der Literatur angegebenen Konzentrationsformeln für die Viskosität von Kugelsuspensionen wird eine im gesamten Konz.-Gebiet gültige Gleichung aufgestellt, die zwei Parameter einfacher physikalischer Bedeutung enthält: $\eta_{sp} = k \cdot V/(1 - S' \cdot V)$. Es bedeutet dabei V das Volumen der festen Partikeln im Einheitsvolumen der Suspension, S' das sog. relative Sedimentvolumen, d. h. das Volumen, das ein Sediment einnimmt, dessen Teilchen insgesamt ein kompaktes Volumen von 1 ccm besitzen. — Im Falle der Gültigkeit dieser Gl. muß $V/\eta_{sp}$ linear von V abhängen. — Es wurden in einem Rotationsviskosimeter Messungen an Suspensionen von Glaskugeln von 10—30 $\mu$ Durchmesser in verschiedenen Ölen, Polyäthylenglykol, Maisstärkesyrup und Zuckerlösung durchgeführt. — Aus den Meßergebnissen geht die Gültigkeit der Beziehung im gesamten Konzentrationsbereich hervor. Zur weiteren Prüfung werden die von V. Vand angegebenen Meßwerte (Messungen im Kapillarviskosimeter) herangezogen; hier ist die Beziehung bis zu einer Konzentration von 25 Vol% gültig. — Der Parameter k ist bei den einzelnen Fällen sehr unterschiedlich, während S' bei allen Fällen gleich groß ist.

H. Leugering (Kelheim/D.)

## VI. Hochpolymere Stoffe

### *a) Holz, Zellulose (stoffkundlich)*

Heuser, E.-La Jolla, Kal., **Faktoren, welche die Kinetik von Reaktionen der Zellulose beeinflussen.** (Text. Res. J. **20,** 828, 1950). (9 S.).

Die Reaktionen der Zellulose, insbesondere diejenigen ihrer Hydroxylgruppen, werden in 4 Klassen eingeteilt:

1. Fall: Das Reagenz bevorzugt ausschließlich eine der zwei Arten der Hydroxylgruppen, die Reaktion verläuft langsam und kommt nach Erfassung der Hydroxylgruppen des amorphen Anteils praktisch zum Stillstand. Beispiel: Perjodsäure. 2. Fall: Das Reagenz bevorzugt eine der Hydroxylarten, aber nicht ausschließlich. Die Zugehörigkeit zum amorphen oder kristallinen Anteil spielt nur eine untergeordnete Rolle. Beispiele: Triphenylmethylchlorid; p-Toluolsulfochlorid (mit anschließender Jodierung); Stickstofftetroxyd. 3. Fall: Das Reagenz bevorzugt keine der Hydroxylgruppenarten, sondern die Zugehörigkeit zum amorphen Anteil entscheidet. Beispiele: Wasser, $D_2O$, Natrium in flüssigem Ammoniak, Reaktion von Halogen mit Triallylzellulose. 4. Fall: Das Reagenz bevorzugt weder gewisse Hydroxylgruppen noch den amorphen Anteil. Beispiele: Azetylierung und Nitrierung unter energischen Bedingungen.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Mac Gregor, J. H.-Bocking, Braintree (Essex), **Die Reaktion von Akrylnitril mit makromolekularen hydroxylhaltigen Stoffen I. Eine allgemeine Übersicht über die Reaktion.** (J. Soc. Dyers Col. **67,** 66, 1951). (7½ S.).

Die Anlagerung von Akrylnitril an Zellulose, Stärke und Polyvinylalkohol (der u. U. eine hydrolytische Umwandlung zum Amin oder zur Karbonsäure folgt) liefert je nach dem molaren Mengenverhältnis zwischen Nitril und Oxy-Körper wasserlösliche oder unlösliche bzw. laugelösliche Produkte. Die Löslichkeitsverhältnisse ähneln denen bei den verschiedenen Verseifungsstufen des Zelluloseazetats. Die Produkte eignen sich für Textilveredlungsmittel und Emulgatoren.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Mac Gregor, J. H. und C. Pugh-Bocking, Braintree (Essex), **Die Reaktion von Akrylnitril mit makromolekularen hydroxylhaltigen Stoffen II. Die Bildung und Anwendung wasserunlöslicher, alkalilöslicher Zyanäthyläther der Zellulose als lösliche Garne.** (J. Soc. Dyers Col. **67,** 74, 1951). (6 S.).

Kunstfasern aus den Zyanäthyläthern der Zellulose eignen sich ähnlich wie Kalziumalginatfäden zur Herstellung von Geweben aus ungezwirnten Fäden oder als Verbindungs-Faden für kontinuierliche Strumpffabrikation. Da stärkere Alkalien zu ihrer Auflösung erforderlich sind, sind sie bei Eiweißfasern weniger geeignet, falls man nicht zur Auflösung sich des Ammonrhodanids anstelle der Alkalien bedient. Die Herstellung kann mit denselben Apparaturen wie bei Viskose erfolgen, indem man von Viskose ausgeht. Der guten Trokkenreißfestigkeit (1,7 gr/den) steht eine geringe Naßfestigkeit gegenüber (0,45 gr/den).

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Lauer, K.-Alexandria, **Zur Kenntnis der Zellulosefasern. 14. Mitt.: Die Verteilung der Xanthogenatgruppen in heterogen xanthogenierten Zellulosen.** (Makromol. Chem. **5,** 287, 1951). (5 S.).

Die Xanthogenierung von Zellulose in heterogener Phase bis zu $\gamma$-Zahlen von ca. 50 führt ausschließlich zu 2-Zellulosexanthogenat, und die weitere Xanthogenierung (bis zu maximalen $\gamma$-Zahlen von 75—80) erfolgt in 3-Stellung der bereits xanthogenierten Reste. 50% der Glukosereste bleiben also unberührt. Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß die heterogene Xanthogenierung nicht in die kristallinen, sondern nur in die als amorph bezeichneten Faserbereiche eingreift. (Bei der Xanthogenierung in Emulsion bis zu $\gamma$-Zahlen von 175 konnte Trimethylglukose unter den Spaltprodukten oder Umsetzung in 6-Stellung nicht festgestellt werden; hierbei scheint also die Xanthogenierung zusätzliche Faserbereiche freizulegen). Der Zusammenhang der Fasern im amorphen Teil erfolgt wahrscheinlich durch die sonst sehr reaktionsfähige primäre Gruppe in 6-Stellung.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Silin, W. A., **Untersuchung der elastischen und Restdeformation von Torf.** (Kolloidny Shurnal **13,** Nr. 1, 51, 1951) (russ.).

Durch steigende Belastung und anschließende Entlastung nach bestimmten Zeiträumen werden auf einem Spezialgerät die elastische und die Restdeformation von Torf bestimmt und daraus Druckfestigkeit, Elastizitätsmodul und Abhängigkeit der elastischen und Restdeformation von der mechanischen Verarbeitung ermittelt. Der Rohtorf besitzt höhere elastische Eigenschaften als der mechanisch behandelte. Seine Deformation nimmt zeitlich zunächst rasch, dann langsamer zu. Bei der Entlastung nimmt die ursprünglich rasche Wiederherstellung rasch ab. Zwischen der Spannung $\sigma$ und der elastischen Deformation $\lambda_{el}$ besteht eine direkte Proportionalität. Es ist $\sigma = E\lambda_{el}$,

wo E Proportionalitätskoeffizient. Beim Rohtorf ist der Elastizitätsmodul E gleich 2,85 kg/cm² bei einer Druckfestigkeit von 0,51 kg/cm². Wird der Druck statt senkrecht parallel zur Torfbildungsschicht angelegt, dann ist $\sigma = 0{,}12$ kg/cm² bei fast unverändertem $E = 2{,}8$ kg/cm². Der relativ hohe E-Wert für den unbehandelten Torf mit ungestörter Struktur wird mit zunehmender mechanischer Behandlung stark vermindert. Bei Rohtorf mit 82% Wassergehalt und 25% Zersetzung wird E bei einmaligem Mahlen im Fleischwolf von 10,5 auf 1,20, bei zehnmaliger Wiederholung dieser Operation auf 0,75 kg/cm² gesenkt. Im Gegensatz zu den üblichen Penetrationsmethoden liefert die elastische und Restdeformation eine qualitative und quantitative Charakteristik der plastischen Eigenschaften des verarbeiteten Torfes. Auf dem näher beschriebenen Gerät ist die Bestimmung der absoluten Werte der Torfdispergierung möglich.

O. Lebtag (Berlin)

### *b) Uebrige Kohlenhydrate*

Bechtel, W. G.-Chicago, **Messungen von Eigenschaften von Maisstärke-Gel.** (J. Coll. Sci. **5.** 260, 1950) (10 S.).

In der Arbeit wird die Anwendung verschiedener Gel-Prüfungsmethoden und Instrumente auf Stärke-Gele beschrieben. Verschiedene Eigenschaften der Gele werden gemessen; eine Reihe von Handelsprodukten von mit Säure behandelter Maisstärke werden verglichen. Mittels eines auf dem Prinzip der eingetauchten Scheibe beruhenden Gelometers läßt sich eine Meßgenauigkeit erreichen, die zur Unterscheidung von Stärke-Gelen mit 0,5% Differenz im Stärkegehalt ausreicht. Alle untersuchten Gele sind bis zu ihrem Fließpunkt elastisch. Die Zunahme der Festigkeit und Bruchspannung während mechanischer Behandlung ist bei den chem. vorbehandelten Produkten größer. Der Einfluß der Kochtemperatur ist ebenfalls von der Vorbehandlung der Stärke abhängig. Mit zunehmender Säure-Behandlung nimmt die Konsistenz der heißen Pasten schneller ab als die Festigkeit und Bruchspannung der Gele.

H. Leugering (Kelheim/D.)

Hobson, P. N. u. W. J. Whelan-St. Peat Bangor, North Wales, **Enzymatische Synthese und Abbau von Stärke. X. Phosphorylase und Q-Enzym der "Broad Bean". Das Q-Enzym der "Wrinkled Pea".** (J. Chem. Soc. **1950,** 3566). (7 S.).

Das Amylose in Amylopektin umwandelnde Q-Enzym, das mit Phosphorylase und Glukose-1-phosphat für die Synthese von Amylopektin ververantwortlich ist, wurde als stabiles kälte-getrocknetes Pulver aus der "broad bean" und der "wrinkled pea" isoliert und in seinen Eigenschaften beschrieben. In seinen Funktionen gleicht es dem Q-Enzym aus der Kartoffel. Bohnen-Phosphorylase konnte ebenfalls ausgesondert werden. Das hierzu nötige Verfahren wird ausführlich beschrieben. Es gleicht dem entsprechenden Enzym der Kartoffel. Daraus wird geschlossen, daß der Mechanismus der Stärkebildung in den drei Pflanzen derselbe ist. Verschiedene Methoden zur Entfernung von α-Amylase aus Phosphorylase und Q-Enzym wurden untersucht und eine zuverlässige Probe auf α-Amylase in Gegenwart anderer Enzyme entwickelt. Die zu prüfende Lösung wird mit Amylose und β-Dextrin versetzt und die Intensitätsänderung der Jodfärbung bestimmt. Zur Auswertung trägt man die proz. Änderung des Adsorptionswertes der Amylose gegen den des β-Dextrins auf. Q-Enzym, Phosphorylase, β-Amylase ergeben eine waagerechte Gerade, während α-Amylase eine fallende Kurve ergibt. Weiterhin zeigte es sich, daß Phosphorylase vollständig von α-Amylase gereinigt werden konnte, während dies bei Q-Enzym nicht möglich war. — Im Verlauf der Arbeit wurde die Existenz eines die Seitenketten von Amylopektin und β-Dextrin hydrolysierenden Enzyms festgestellt.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

### *c) Leim, Gelatine und natürliche Klebstoffe*

Schauenstein, E. und D. Stanke-Graz, **Die Ultraviolettabsorption von Sehnenkollagen I.** (Makromol. Chem. **5,** 262, 1951). (24 S.).

Natives Kollagen zeigt eine beträchtliche UV-Absorption zwischen 2000 und 4200 $mm^{-1}$, die mit steigendem pH-Wert zunimmt und aus zwei Komponenten zusammengesetzt ist: einer relativ schwachen, $p_H$-unabhängigen Grundabsorption, die von den chromophoren Aminosäuren herrührt, und einer intensiveren, pH-abhängigen Absorption, welche auf die Enolisierung der Peptidgruppen unter Mitwirkung ausgedehnter Systeme von zwischenmolekularen Wasserstoffbrücken zurückgeht und dem >C=N—Chromophor zukommt („Peptenolabsorption" — Gerüstabsorption). Im pH-Bereich zwischen 5 und 7, also in der Nähe des isoelektrischen Punktes (pH = 5,1), zeigt die Peptenolabsorption, d. h. die Enolisationskurve, einen Haltepunkt (die optisch und titrimetrisch ermittelten Dissoziationskurven des Kollagens zeigen eine bemerkenswerte Übereinstimmung). Absorptionsuntersuchungen mit linear polarisiertem UV-Licht beweisen eine orientierte Anordnung der „Peptenolgruppen" im Peptidgerüst. Der gefundene Anisotropieeffekt wird ebenfalls bei zunehmendem pH-Wert größer. Die Befunde mit polarisiertem UV werden mit den auf Grund von Röntgenanalysen vorgeschlagenen Kollagenmodellen verglichen und dabei mit Hilfe des dichroitischen Absorptionsquotienten (Mittelwert 1,38) gewisse Strukturvorschläge ausgeschlossen. Jedoch läßt sich ein Modell bauen, welches je einen Modellvorschlag von Astbury bzw. Zahn vereinigt, in der Länge seiner Faserperiode von diesen Modellen nicht wesentlich abweicht und einen Grenzwert für den Quotienten parallel zur Faltungsebene von 1,15 und einen solchen senkrecht zur Faltungsebene von 2,6 aufweist. — Ferner wurde der Einfluß der Hitzeschrumpfung und Dehnung auf die Absorption untersucht. Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild: Beim Schrumpfen (Kontraktion der Faser) tritt eine Verknäuelung der einzelnen Peptidketten ein, welche ursprünglich im nativen Kollagen unverknäuelt und weitgehend parallel ausgerichtet mit einem Kettenabstand von 2,88 Å vorlagen (Wasserstoffbrücken, Peptenolabsorption). Da sich dabei der Kettenabstand vergrößert, geht auch die Anzahl der Wasserstoffbrücken zurück (Verminderung der Enolisationsfähigkeit, Abnahme der Peptenolabsorption). Beim Dehnen des geschrumpften Kollagens nähern sich die Ketten wieder einander und die Wasserstoffbrücken können wieder „einschnappen", so daß gedehntes Kollagen weitgehend dem nativen entspricht.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

### *d) Elastomere und Weichmacher*

Wicklatz, J. E., T. J. Kennedy und W. B. Reynolds-Oklahoma, **Hydroperoxyde als Aktivatoren für Emulsionspolymerisationen bei tiefen Temperaturen.** (J. Polymer Sci. **6**, 45, 1951). (13½ S.).

Die Verfasser untersuchten die Wirksamkeit von 28 verschiedenen organischen Hydroperoxyden als Aktivatoren für folgenden Standard-Polymerisationsansatz bei 5°: 72 (Gewichtsteile) Butadien, 28 Styrol, 180 Wasser, 4,7 Dresinate 214 (Kaliumsalz einer disproportionierten Harzsäure), 0,5 Kaliumchlorid, 0,1 Cumolhydroperoxyd, bzw. die entsprechende äquivalente Menge des anderen Hydroperoxyds, 0,165 Kaliumpyrophosphat, 0,14 krist. Ferrosulfat, 0,037 Kaliumhydroxyd, 1,0 Dextrose, 0,25 MTM (Mischung aus tert. Dodecyl-, Tetradecyl- und Hexadecylmerkaptanen). Unter vergleichbaren Bedingungen ergaben sich folgende Werte für den Umsatz (%) pro Stunde (bezogen auf die zu einem 60 proz. Umsatz erforderliche Zeit): Chlordiisopropylbenzolhydroperoxyd 15,8; Di-tert.-butylisopropylbenzolhydroperoxyd 14,7; Zyklohexylbenzolhydroperoxyd 14,3; 1. 2. 3. 4. 4a. 9. 10. 10a-Oktahydrophenanthrenhydroperoxyd 13,2; tert.-Butylisopropylbenzolhydroperoxyd 13,1; Chlorisopropylbenzolhydroperoxyd 11,1; Triisopropylbenzolhydroperoxyd 10,2; [1-Methylhendecyl]-toluol-hydroperoxyd 9,8; Diisopropyltoluolhydroperoxyd 9,4; Isopropyl-1. 2. 3. 4-tetrahydronaphthalinhydroperoxyd 9,1; o-, m-, p-Diisopropylbenzolhydroperoxyd 8,8; [1-Methylhendecyl]-isopropylbenzolhydroperoxyd 8,7; m-Diisopropylbenzolhydroperoxyd 8,6; 1-Methyl-1. 2. 3. 4-tetrahydronaphthalinhydroperoxyd 8,3; 5-[4-Isopropylphenyl]-2-pentenhydroperoxyd 8,2; 1. 2-Bis-[dimethylphenyl]-butanhydroperoxyd 8,0; 1. 2-Diphenylbutanhydroperoxyd 7,7; 2. 2. 5-Trimethylhexanhydroperoxyd 7,7; p-Cymolhydroperoxyd 7,5; o-, m-, p-Cymolhydroperoxyd 7,3; Hydroperoxyd aus aliphatischem Alkylat 6,5; [1-Methylbutyl]-isopropylbenzolhydroperoxyd 5,9; Cumolhydroperoxyd 5,8; Methylzyklohexanhydroperoxyd 4,6; 1. 2. 3. 4-Tetrahydronaphthalinhydroperoxyd 4,0; 2. 3-Dimethylbutanhydroperoxyd 3,3; sek.-Butylbenzolhydroperoxyd 2,2; 5-Phenyl-2-pentenhydroperoxyd < 2,0. Die Herstellung der Hydroperoxyde und der Einfluß der Reinigung auf die Wirksamkeit werden kurz beschrieben und die Ergebnisse, besonders im Hinblick auf die Struktur der Hydroperoxyde, diskutiert.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Fryling, Ch. F. und A. E. Follett-Phillips, Texas, **Neue Oxydationsmittel als Aktivatoren für die Emulsionspolymerisation bei Gefrierschutzrezepturen bei —10° C.** (J. Polymer Sci. **6**, 59, 1951). (13½ S.).

Der Einfluß von „Diox"-Aktivatoren auf die Emulsionspolymerisation von Butadien und Styrol bei —10° nach folgendem Ansatz: 70 (Gewichtsteile) Butadien, 30 Styrol, 192 Wasser, 48 Methanol, 5 Emulgator [Dresinate 214 (Kaliumsalz einer disproportionierten Harzsäure) bzw. SF-Flakes (Kaliumseifenflocken)], 0,25 MTM-4 (Mischung von tert.-Dodecyl-, Tetradecyl- und Hexadecylmerkaptanen), 1,0 (Millimol) Hydroperoxyd, 1,0 Ferrosulfat (0,278 Gewichtsteile), 1,0 Natriumpyrophosphat (0,446) und verschiedene Kaliumchloridkonzentrationen, wurde untersucht. — Es wird gezeigt, daß die Diox-Typen dem Cumolhydroperoxyd weitaus überlegen sind, so daß ein 60 proz. Umsatz in 16 Stunden (0,3 Millimol Eisen pro 100 g Monomeres mit Diox D, Dresinate 214/SF-Flakes-Mischung) gegenüber früher 24 Stunden erreicht werden kann. Bei Verwendung von 6 Gewichtsteilen einer 1:1-Mischung aus Kaliumlaurat und -myristat und 0,156 Diox 7 (Diox/Eisen-Molverhältnis 0,75-1) mit 0,25 Kaliumchlorid wird ein 60 proz. Umsatz bereits nach 1,9 Stunden erhalten (Mooney-Viskosität, ML-4: 61). Um solche Umsatzgeschwindigkeiten zu erzielen, muß das Redoxsystem exakt dosiert werden (Mol: Mol-Verhältnis), der $p_H$-Wert der Emulgatorlösung auf ca. 10,5 eingestellt sein und die optimale Kaliumchloridkonzentration zur Aktivatorlösung zugefügt werden. Die wirksamsten Hydroperoxyde enthalten die —C=C—C— Allylstruktur im Benzolring, eine Seitenkette mit einer an einem tert. C-Atom hängenden HOO-Gruppe und einen $C_3$—$C_{15}$-Substituenten am Benzolring. Die Polymerisationsgeschwindigkeit hängt im allgemeinen mit der Wasserlöslichkeit des Hydroperoxyds zusammen, und zwar nimmt diese zu, wenn der im Wasser gelöste Anteil auf ca. 2% der Gesamtmenge abgenommen hat. Die Zugabe von Elektrolyten ist zur Aufrechterhaltung der Polymerisation bei niedrigen Aktivatorkonzentrationen und zur Steigerung der Fließeigenschaften des Latex wesentlich (0,1—0,2 Gewichtsteile Kaliumchlorid bei 0,3 Millimol Aktivator je nach Typ). Mischpolymerisate mit dem schnellen Diox-7-System entsprechen Produkten, die langsamer polymerisiert wurden, und sind GR-S in den physikalischen Eigenschaften überlegen. [Diox D (62,8 proz.) = Diisopropylbenzolhydroperoxyd; Diox E (24,8 proz.) = Triisopropylbenzolhydroperoxyd; Diox 6 (14,9 proz.) = Zyklohexylbenzolhydroperoxyd; Diox 7 (16,0 proz.) = tert.-Butylisopropylbenzolhydroperoxyd; Diox 15 (21,9 proz.) = Dodecylisopropylbenzolhydroperoxyd; ferner wurden Tetralinhydroperoxyd (29,7 proz.) und Methylzyklohexylhydroperoxyd (11,0 proz.) untersucht].

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Kolthoff, I. M., E. J. Meehan und C. W. Carr-Minneapolis, **Untersuchung der Geschwindigkeit der Emulsionspolymerisation von Butadien und Styrol (75/25) als Funktion der Menge und Art des verwendeten Emulgators. III. Einfluß der Seifenmenge auf die Polymerisationsgeschwindigkeit.** (J. Polymer Sci. **6**, 73, 1951). (8½ S.).

Die Geschwindigkeit der Emulsionspolymerisation von Butadien und Styrol nach der GR-S-Rezeptur bei 50° wurde in Abhängigkeit von der Art und Menge des Emulgators untersucht. Die Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation wird kleiner bei Abnahme der Seifenmenge; nach 25 proz. Umsatz ist die Geschwindigkeit aber im wesentlichen unabhängig vom Seifengehalt. Wenn die Seifenkonzentration in der wäßrigen Phase unter der kritischen Mizellkonzentration liegt, wird die Anfangsgeschwindigkeit sehr klein und fast gleich der Geschwindigkeit bei Abwesenheit von Emulgatoren. Die Anfangsgeschwindigkeit als Funktion der Emulgatormenge ist angenähert proportional zur Monomerenmenge, welche durch die Seife oder die Emulgatorlösung in Lösung gebracht wurde. Die Ergebnisse bestätigen die Theorie von Harkins, nach welcher das In-Lösung-Bringen durch die Seifenmizellen ein Hauptfaktor bei den Anfangsstufen der Emulsionspolymerisation ist. (Bei vergleichbaren Emulgatormengen wurden bei verschiedenen Seifen nach 3 Stunden

folgende Umsätze erzielt: Rubber-Reserve-Soap 18%; Kaliummyristat 12%; Kaliumlaurat 7%, Natriumcaprat 2,5%, Natriumharzseife 8%, Aerosol AY 1%, Aerosol MA 4%, Triton R-100 2% und Daxad 11 1,5%).

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Marvel, C. S. und Keplinger, O.-Urbana, Ill., **Die Mischpolymerisation von Butadien und Styrol mit Hilfe eines Sauerstoff/Dodecylmerkaptan- und Eisen-/Kobaltpyrophosphat-Systems.** (J. Polymer Sci. **6**, 83, 1951). (8½ S.).

Die Mischpolymerisation von Butadien und Styrol in Emulsion in Gegenwart von Seifen kann durch die Reaktion zwischen Sauerstoff und Merkaptanen aktiviert werden, wobei Spuren von Eisenpyrophosphat und Kobaltsalzen diese Reaktion katalysieren. Es wurde folgende Rezeptur ausgearbeitet: 0,8 g Natriumpyrophosphatdekahydrat, 0,01 g Ferrosulfatheptahydrat, 0,01 g Kobaltnitrathexahydrat, 0,1 g Dodecylmerkaptan, 6,0 g Styrol, 5,0 ccm Kalium-Neofat 11 (20 proz. wäßrige Lösung, $p_H$-Wert 10,13), 35,0 g Wasser, 14,0 g Butadien, 35,0 ccm eingeblasene Luft. Nach diesem Ansatz wird bei —1° in 36 Stunden ein Umsatz von 53% erhalten, wobei der Kautschuk, auch bei Umsätzen bis 80%, in Benzol leicht löslich ist und eine Viskositätszahl von 3,5—4,36 aufweist. R. Schäff (Frankfurt/M.)

Wiley, R. H. G. M. Brauer und A. R. Bennett-North Carolina, **Die refraktometrische Bestimmung der Übergangstemperaturen zweiter Ordnung von Polymerisaten. V. Bestimmung der Brechungsindices von Elastomeren bei Temperaturen von 25 bis —120°C.** (J. Polymer Sci. **5**, 609, 1950) (6 S.).

Von Naturkautschuk und mehreren synthetischen Kautschuktypen wurden die Brechungsindizes bis —120° bestimmt. Der Knickpunkt der Brechungsindex/Temperaturkurven entspricht der Temperatur des Übergangs zweiter Ordnung. Eine Methode zur Wärmeisolierung eines Standard-Abbe-Refraktometers, das mit Luft bis —120° gekühlt werden kann, wird beschrieben. Es wurden folgende Übergangstemperaturen ermittelt: Naturkautschuk —75°, Chloropren —50°, Polybutadien —85°, GR-S X-387 (22% Styrol) —67°, GR-S X-387 (extrahiert) —65°, GR-S (25,5% Styrol) —61°, Polyakrylsäurebutylester —63°, GR-I Y-25 (3% Isopren) —75°, GR-I Y-15 (2,5% Isopren) —79°, GR-I R-2 (2% Isopren) —80°, Vistanex —84°, Polyisobutylen (Molekulargewicht 233000) —77°, Polyisobutylen (M. G. 11000) —77°, Polyisobutylen (M. G. 4900) —78°, Polyisobutylen (M. G. 4300) —80,5°.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

### *e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe, Weichmacher*

Bovey, F. A. und I. M. Kolthoff-Minnesota, **Untersuchungen über Verzögerer und Inhibitoren bei der Emulsionspolymerisation von Styrol. II. Inhibitoren.** (J. Polymer Sci. **5**, 569. 1950) (17½ S.).

Nach der Untersuchung von Verbindungen, m-Dinitrobenzol u. 3,5-Dinitrobenzoesäure, welche die Emulsionspolymerisation von Styrol verzögern (J. Amer. Chem. Soc. **70** [1948] 791), wurden von Inhibitoren, wie p-Benzochinon, Kalium-6, 10-phenanthrenchinon-3-sulfonat bzw. Chloranil, die beim gleichen Polymerisationssystem hervorgerufenen Induktionsperioden bestimmt. — Diese sind bei Benzochinon proportional zur Anfangskonzentration des Inhibitors, umgekehrt proportional zur Aktivatorkonzentration (Kaliumpersulfat) und nahezu unabhängig von der Emulgatorkonzentration (Dodecylammoniumhydrochlorid). Die Geschwindigkeit der Benzochinonabnahme ist nahezu gleich der halben Geschwindigkeit der Radikalerzeugung, welche am Anfang der Polymerisation proportional zur Kaliumpersulfatkonzentration und unabhängig von der Emulgatorkonzentration (0,625—5,00 g/100 g Monomeres) ist. Die zur Startreaktion erforderliche Aktivierungsenergie beträgt 33,0 + 0,4 kcal/Mol. Kalium-9,10-phenanthrenchinon-3-sulfonat ist kein idealer Inhibitor. Chloranil mischpolymerisiert mit Styrol. Sauerstoff reagiert mit den Styrylradikalen viel schneller als die Chinone. Bei einem System mit 100 (Teilen) Styrol, 185 Wasser, 5 Emulgator und 0,3 Kaliumpersulfat beträgt die Aktivierungsgeschwindigkeit bei 50° $11{,}5 \cdot 10^{-5}$ Mol/h pro 1 Ltr. wäßrige Phase [Molekulargewicht (Zahlenmittel) $2{,}75 \cdot 10^6$]. Der Reaktionsmechanismus der Inhibitoren wird erörtert. Der Befund, daß die Aktivierungsgeschwindigkeit nicht von der Emulgatorkonzentration abhängt, bestätigt die von Kolthoff und Dale aufgestellte Theorie, daß die Aktivierung des Monomeren außerhalb der Seifenmizellen, und zwar in der „echten" wäßrigen Phase des Systems stattfindet. (UV-Absorptionsspektren von Chloranil/Styrol-Mischpolymerisat und von den Komponenten).

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Breitenbach, W. J., A. J. Renner, H. P. Frank und E. Kindl-Wien, **Die Beziehung zwischen Grundviskosität und Molekulargewicht für unfraktionierte Polystyrole.** (Monatsh. Chem. **81**, 455, 1950). (2 S.).

An 12 Polystyrolen, die unter kinetisch definierten Bedingungen gewonnen wurden, werden osmotische und Viskositätsmessungen ausgeführt. Die Herstellungsbedingungen für die Polystyrole werden angegeben. Als Lösungsmittel wird Benzol und für höhermolekulare Präparate ($[\eta] > 0{,}09$) Methyläthylketon verwendet. Die Grundviskositäten $[\eta]$ (in l/g) werden in Toluol gemessen. Es wird die Beziehung $\overline{M} = 2{,}88 \cdot 10^6 \cdot [\eta]^{1.247}$ gefunden. H. Leugering (Kehlheim/D)

Simha, R., L. A. Wall und P. J. Blatz-Washington, **Die Depolymerisation als Kettenreaktion.** (J. Polymer Sci. **5**, 615, 1950) (18 S.).

Die Kinetik der Depolymerisation Hochpolymerer nach einem Kettenmechanismus wird theoretisch untersucht. Dabei werden eine Startreaktion (Aktivierung) mit Bildung von Radikalen, eine Fortpflanzungsreaktion, eine Übertragung und eine Abbruchreaktion vorausgesetzt. Die mathematische Ableitung wird auf den Fall einer rein zufälligen (statistischen) bzw. einer am Molekülende stattfindenden Aktivierung beschränkt. Diese kann durch thermische Effekte, Katalysatorbruchstücke, chemisch eingebauten Sauerstoff und schwache Bindungen, welche bei der Kettenabbruchreaktion der Polymerisation entstanden sind, verursacht werden. Die Fortpflanzung — als der umgekehrte Fall der Kettenwachstumsreaktion betrachtet — liefert kleinere Radikale und monomere Moleküle. Die Übertragung, die wegen der höheren Temperaturen sicher an Bedeutung gewinnt, stabili-

siert ein bestimmtes Radikal unter gleichzeitiger Erzeugung eines neuen, welches seinerseits in ein noch kleineres Radikal und eine stabile Kette aufspaltet. (Die Übertragung wird hier auf die intermolekulare Reaktion zwischen Radikalen und polymeren Molekülen beschränkt und die intramolekulare Übertragung außer acht gelassen). Es wird ferner vorausgesetzt, daß der Abbruch ausschließlich durch Disproportionierung erfolgt.— Dieses Schema führt zu folgendem Ergebnis: wenn und so lange wie eine konstante Konzentration an Radikalen vorliegt, entspricht der Reaktionsverlauf, d. h. die Erzeugung kleinerer stabiler Bruchstücke des ursprünglichen Materials, angenähert demjenigen, der für eine Stufenreaktion des früher behandelten Typs vorausgesetzt wurde (R. Simha, J. appl. Phys. **12**, 569, 1941). Die effektiven Geschwindigkeitskonstanten dieser äquivalenten Reaktion sind eine Funktion der Konstanten der Aktivierungs- und Übertragungsreaktion, der Radikalkonzentration und der kinetischen Kettenlänge. (Die Ausbeute an Monomerem müßte ein Maß für die kinetische Kettenlänge sein; es scheint eine qualitative Beziehung zwischen der Monomerenausbeute und der Wahrscheinlichkeit der Übertragung, abgeleitet von der Struktur des Polymerisats, zu bestehen). Diese Konstanten hängen ferner von der Stellung der zu spaltenden Bindung ab, obgleich von vornherein keine Abhängigkeit der wirklichen Geschwindigkeitsprozesse von deren Lage im Molekül (schwache Bindungen) oder von der Größe des Moleküls angenommen wird. Der Effekt ist rein statistisch. Wenn der Radikalzustand überall entlang der Makromolekülkette erzeugt werden kann, werden die im Innern liegenden Bindungen wesentlich leichter als die nahe an den Molekülenden befindlichen aufgespalten. Wird dagegen die Aktivierung nur an den endständigen Bindungen hervorgerufen, dann tritt der umgekehrte Fall ein. Entgegen dieser selektiven Tendenz wirkt die Übertragungsreaktion, welche neben einer wesentlichen Erhöhung der Aktivierungswahrscheinlichkeit für jedes Molekül einen regellosen Einfluß ausübt. Die allgemeine mathematische Ableitung wird bezüglich der kinetischen Kettenlänge diskutiert. Wenn diese im Vergleich zum ursprünglichen Polymerisationsgrad sehr klein ist, wird der Reaktionsverlauf durch die Start- und die Übertragungsreaktion bestimmt. Eine Annäherung an diesen Fall kann eintreten, wenn die Übertragung eine große Rolle spielt. Erfolgt die Aktivierung regellos, dann führt dies im Grenzfalle zu einem rein statistischen Abbau. Im Falle einer Aktivierung an den Enden des Makromoleküls erfolgt eine stufenweise Abspaltung endständiger monomerer Einheiten. Wenn die kinetische Kettenlänge andererseits größer ist als der Polymerisationsgrad, dann werden in erster Linie kleinere Moleküle erzeugt. Die Molekulargewichtsverteilung und das mittlere Molekulargewicht werden als Funktion des Umsatzes dargestellt. Werte für die kinetische Kettenlänge und für die Konstante der Aktivierungsgeschwindigkeit werden abgeleitet.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Chapiro, A.-Paris, **Über die mit γ-Strahlen katalysierte Polymerisation von Vinylverbindungen.** (J. Chim. Phys. **47**, 747, 1950). (28 S.).

Der Verfasser untersuchte die mit γ-Strahlen katalysierte Polymerisation von Vinylverbindungen mit und ohne Lösungsmittel. Die Geschwindigkeit der durch Bestrahlung mit Radium (400 Millicurie) hervorgerufenen Polymerisation steht mit der Zahl der erzeugten Radikale in direktem Zusammenhang, so daß auf diese Weise die „Zerbrechlichkeit" der Moleküle organischer Verbindungen bei Einwirkung von γ-Strahlen untersucht werden kann. — Bei reinem Styrol beträgt bei 17,5° die Polymerisationsgeschwindigkeitskonstante $k = 2 \cdot 10^{-7}$ Mol/l/sec, der Umsatz nach 250 Stunden 2,06% und der Durchschnittspolymerisationsgrad $\overline{P}$ ca. 11000. Da im Vergleich zum relativ stabilen Styrolmolekül Moleküle anderer organischer Verbindungen bei γ-Bestrahlung viel leichter aufgespalten werden, findet im allgemeinen eine Polymerisationsbeschleunigung des Styrols in Gegenwart von Lösungsmitteln statt. Die Konstante K' (das Verhältnis der Quantenausbeuten an Radikalen des Lösungsmittels und des Monomeren) charakterisiert dann die „Zerbrechlichkeit" des Lösungsmittelmoleküls im Vergleich zu der des Monomerenmoleküls. — Bei Styrol wurden für die aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Äthylbenzol bzw. m-Xylol K'-Werte von 1, 1,5, 6,5 bzw. 4,5 aus dem Styrolumsatz ermittelt. Diese Werte bleiben bis zu Lösungsmittelkonzentrationen von 80% (bezogen auf das Monomere) praktisch konstant. Bei noch stärkerer Verdünnung des Styrols nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit sehr rasch ab; vielleicht kann hierfür neben anderen Gründen ein „Käfigeffekt" des Lösungsmittels verantwortlich gemacht werden. Halogenverbindungen, wie Äthylbromid, Tetrachlorkohlenstoff, und Diphenylmethan ergeben dagegen eine ständige Abnahme von K' bei zunehmender Verdünnung des Styrols, so daß die Lösungsmittel vielleicht durch HCl-Erzeugung oder infolge Übertragungsreaktionen als „Inhibitoren" wirken. — Überraschenderweise wurde auch bei Aminen eine deutliche Beschleunigung der Styrolpolymerisation und ein ähnliches Verhalten wie das von Halogenverbindungen beobachtet. In Gegenwart von Alkoholen, wie Methanol, Propanol u. a., wurde folgendes festgestellt: bei 0—30% Alkohol nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit schnell mit steigender Verdünnung des Styrols zu; im Bereich von 30—70% Alkohol folgt auf ein Maximum bei einer Konzentration, die etwas unterhalb der Fällkonzentration für das Polymere liegt, eine starke Geschwindigkeitsabnahme bis zu einem Minimum, auf das bei über 70% Alkohol die Geschwindigkeit erneut bis zu einem zweiten Maximum (bei ca. 90—95% Alkohol) zunimmt, das 20 bis 30 mal höher liegt als das für reines Styrol. — Benzylalkohol, der Polystyrol nicht ausfällt, zeigt dagegen bis zu ca. 60% Alkohol einen konstanten K'-Wert von 50. Die bei höherer Konzentration folgende Geschwindigkeitssteigerung erreicht aber nicht die Werte der anderen (fällenden) Alkohole. Diese Befunde werden erörtert. — Lösungsmittel, wie Heptan, Zyklohexan, Azeton und Äther, zeigen wieder ein anderes Verhalten; bei Schwefelkohlenstoff fällt die Polymerisationsgeschwindigkeit von Anfang an stark ab, wobei K' negativ ist; ferner wurde die Bildung von Schwefel beobachtet. —

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Methylmethakrylat, Akrylnitril, Vinylazetat, Vinylchlorid, Methylakrylat und Butadien untersucht. — Methylmethakrylat ($k = 24 \cdot 10^{-7}$ Mol/l/sec. bei 17,5°, $\overline{P} = 11700$) zeigt bei Umsätzen über 1—2% einen deutlichen „Geleffekt", der in Gegenwart von

Benzol erst nach 5% Umsatz auftritt (K' = 0,15). Bei Methanol (bis 60%) beträgt K' ca. 3,7; bei Konzentrationen über 60% erfolgt sehr starke Beschleunigung (Polymerisatabscheidung), ein Minimum wie bei Styrol wurde aber nicht beobachtet. — Für Akrylnitril ist

$$k = 5 \cdot 10^{-7}\ \text{Mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \text{ bei } 17{,}5^0.$$

Bei diesem Monomeren wurde eine starke Nachpolymerisation bis zu einer Dauer von 2 Monaten festgestellt. Mit Methanol beträgt K' = 10. — Die Messungen mit Vinylazetat

($k = 135 \cdot 10^{-7}$ Mol · l$^{-1}$ · sec$^{-1}$ bei 17,5°)

waren wegen der bei Anwesenheit von Luft entstehenden, inhibierenden Verunreinigungen nicht reproduzierbar. — Vinylchlorid ergab einen k-Wert $63 \cdot 10^{-7}$, Methylakrylat von $76 \cdot 10^{-7}$ und Butadien von $0{,}1 \cdot 10^{-7}$ (Mol · l$^{-1}$ · sec$^{-1}$). — Es wurde gefunden, daß Fällungsmittel drei verschiedene Effekte bei der Polymerisation zeigen können: 1. eine Verzögerung der Geschwindigkeit mit einer Verminderung des $\overline{P}$; bei Styrol: 40—80% Alkohol, 50 bis 80% Heptan und über 80% Azeton; 2. einen „Geleffekt" (Beschleunigung der Polymerisation, Erhöhung des $\overline{P}$), der meistens von einer Nachpolymerisation begleitet wird; bei Styrol: 80 bis 90% Alkohol; bei der Blockpolymerisation von Methylmethakrylat und in Gegenwart von Methanol; bei Akrylnitril, Vinylchlorid und Vinylazetat im Block; und 3. einen „verminderten Geleffekt" (Polymerisationsbeschleunigung, wobei die Geschwindigkeit im Verlauf der Zeit konstant bleibt, nur geringer Einfluß auf den $\overline{P}$, keine Nachpolymerisation); bei Styrol: in Gegenwart von Benzylalkohol, Oktanol-2 und Zyklohexan. — Vergleichende Versuche über die thermische Polymerisation von Styrol bei 25° in Gegenwart von Methanol zeigen bei ca. 50% Methanol einen Abfall der Geschwindigkeit und des $\overline{P}$ analog den Befunden bei $\gamma$-Bestrahlung (bei sehr verdünnten Lösungen findet man jedoch keine Beschleunigung) und in Gegenwart von Zyklohexan bei ca. 60% Verdünnungsmittel einen Geleffekt mit starker Zunahme der Geschwindigkeit und des $\overline{P}$. Bei der Benzoylperoxydpolymerisation von Styrol bei 17,5° zeigt sich in Gegenwart von Methanol ein verminderter Geleffekt bei über 80% Alkohol. — Der Geleffekt scheint immer auf eine Verlangsamung der Abbruchreaktion zurückzuführen zu sein. Die Nachpolymerisation wird dem Vorhandensein weniger wachsender Ketten zugeschrieben, die ihren Radikalzustand sehr lange beibehalten (z. B. wurde bei Akrylnitril bei 16,5—18,8° im Verlauf von 2 Monaten der Umsatz von 1,7% um weitere 1,2% durch die Nachpolymerisation erhöht). — Der Verfasser zeigt, daß solche Versuche zur Ermittlung der relativen Quantenausbeuten verschiedener Verbindungen dienen können. Es wurden folgende Werte gefunden und zur Struktur der Verbindungen in Beziehung gebracht: Schwefelkohlenstoff 1; Benzol 1; Styrol 1; Toluol 1,5; n-Heptan 2,4; Cyklohexan 4,0; m-Xylol 4,5; Akrylnitril 5—8; Äthylbenzol 6,5; Äther 7; Methylakrylat 13,5; Methylmethakrylat 15; Vinylazetat 18; Äthylbromid 20; Anilin $\geq$ 20; Azeton 35; Diphenylmethan 50; Chloroform 50; Methanol, Propanol-1, Propanol-2, Butanol-1, tert.-Butanol, Oktanol-1, Oktanol-2 und Benzylalkohol 50—80 (aus dem $\overline{P}$ bestimmt: 10—20); Butylamin, Dibutylamin und Benzylamin $\geq$ 80; Tetrachlorkohlenstoff 200. — Ferner wurde durch Versuche mit Benzochinon die Zahl der mit 400 Millicurie (Abstand 4,5 cm) erzeugten Styrolradikale zu $0{,}65 \cdot 10^{11}$ Radikale · cm$^{-3}$ · sec$^{-1}$ ermittelt. Aus der Polymerisationsgeschwindigkeit und $\overline{P}$ wurde dagegen nur ein Wert von $1{,}1 \cdot 10^{10}$ Radikale · cm$^{-3}$ · sec$^{-1}$ erhalten. Bei Styrol wurden dabei 0,1 bis 1 freie Radikale pro Ionenpaar erzeugt.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Matthes, A.-Filmfabrik Agfa, Wolfen, **Über die Bildungsweise von Perlon L aus ε-Caprolaktam.** (Makromol. Chemie **5**, 197, 1951) (47 S.).

Ausgedehnte reaktionskinetische Untersuchungen der verwickelten Bildungsweise des Perlon L aus ε-Caprolaktam in Gegenwart saurer Katalysatoren führten zur Aufstellung einer „Radikaladditionstheorie", da die übliche Kondensationstheorie den Befunden nicht restlos entspricht. Die Perlonbildung führt bekanntlich zu einem Gleichgewicht zwischen Polymerisatanteil, Laktamanteil, Polymerisationsgrad und Katalysatormenge (die Kettenwachstumsreaktion wird durch eine Kettenspaltung durch den Katalysator und durch eine thermische Laktamabspaltung von den Kettenenden her kompensiert). Nach der neueren Vorstellung wird Perlon durch eine Addition von geöffneten Laktamradikalen gebildet, wobei es vorübergehend, also nicht nur „intermediär", zur Existenz von unbesetzten Kettenenden kommt. Die Laktamradikale werden durch die Reaktion Laktam + Katalysator $\rightleftarrows$ Laktam-Katalysator-Verbindung geliefert. Wenn infolge der fortschreitenden Perlonbildung der Laktamanteil und damit die Menge der Laktam-Katalysator-Verbindung abnimmt, wird der gespeicherte Katalysator frei, der dann das Polymerisat durch Besetzung der Kettenenden stabilisiert. Der Wirkungsgrad dieser Stabilisierung ist von der Haftfestigkeit des verwendeten Säurerestes (Dissoziationsgleichgewicht zwischen Kettenenden und Katalysator) abhängig und bei Wasser am schwächsten. Diese Blockierung ist also nicht total und endgültig.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

### *f) Besondere Eigenschaften*

Jenckel, E.-Aachen, **Die organischen Gläser und die Wirkung von Weichmachern auf ihre Einfriertemperatur.** (Glastechn. Ber. **23**, 247 1950). (6 S.).

Die Einfriertemperatur („Transformationspunkt"). wird erhöht: durch sterische Faktoren im Molekelbau (Polybutadien → Polystyrol) und durch chemische Bindungen (die Erhöhung ist beträchtlich bei Vernetzung durch Nebenvalenzen, z. B. Polyäthylen → Polyakrylsäure). Bei Abschirmung der Dipole sinkt hingegen die Einfriertemperatur wieder (Polyakrylsäure → Polyakrylester). Kriterien der Vernetzung: Restdoppelbrechung einer Folie nach Zugbeanspruchung (Styrol mit Divinylbenzol) und magnetische Suszeptibilität von warmgereckten und dann abgeschreckten Folien, Herabsetzung der Einfriertemperatur: durch Weichmacher. Leichte Extrahierbarkeit ist Folge guter Weichmacherwirkung. Analoge Beobachtung bei Alkalisilikatgläsern: weiche Gläser sind chemisch weniger widerstandsfähig.

G. Haase (Frankfurt/M.)

Reiner, M., P. J. Rigden und E. N. Thrower, **Das Volumen-Fließen von Asphalt.** (J. Soc. Chem. Ind. **69**, 257, 1950). (4 S.).

Messungen der unter äußerer Spannung erfolgenden Änderungen in den Abmessungen fester

Proben aus Bitumen mit mineralischen Füllstoffen zeigen, daß neben dem viskosen Fließen des Materials eine Volumenänderung eintritt. Im Zugversuch nimmt das Volumen zu. Das Fließverhalten unter äußerer Spannung und das Volumen-Fließen werden durch einen elastischen und einen plastischen Anteil gekennzeichnet, für den die Poissonschen Zahlen $\sigma_p$ und $\sigma_d$ berechnet werden. (Für die untersuchte Asphaltmischung 0,085 bzw. 0,175) Einzelheiten betr. Berechnungsmethode werden mitgeteilt.

H. Leugering (Kelheim/D.)

Conseiller, Y. und J. Duclaux-Paris, **Elastizität makromolekularer Lösungen. I. Theoretische Grundlagen.** (J. Chim. Phys. **47**, 411, 1950). (3½ Seiten).

Verfasser schlagen ein einfaches Maxwellsches Modell vor und diskutieren die Lösungen der Bewegungsgleichung. Die Zeitabhängigkeit der von Verff. definierten inneren Deformation wird nicht durch eine Exponentialfunktion dargestellt. Es wird allgemein darauf hingewiesen, daß die nichtexponentielle Zeitabhängigkeit der Deformation kein Kriterium für das Zusammenwirken mehrerer Mechanismen darstellt. Verff. sehen den Wert der modellmäßigen Betrachtung darin, daß der Einfluß der einzelnen Variablen aufgezeigt und eine scharfe Definition der experimentell zu bestimmenden Größen (innere Deformation, Gleitung, innere elastische Kraft, totale Deformation und Relaxation) ermöglicht wird.

H. Leugering (Kelheim/D.)

Dole M. und I. L. Faller-Northwestern Univ., Evanston, Ill., **Wasserbindung durch synthetische Hochpolymere.** (J. amer. Chem. Soc., **72**, 414, 1950). (5½ S.).

Elf synthetische, lineare Polymere wurden bei 25° auf ihre Wasseraufnahmefähigkeit untersucht: Polyhexamethylen-Sebacamid, N-Isobutyl-Polyhexamethylen-Sebacamid, N-N'-Isobutyl-Polyhexamethylen-Sebacamid, N-N'-Isobutyl-Polyhexamethylen-Sebacamid-Mischpolymerisat, zu 48, zu 72 und zu 86% substituiertes Polyvinylmethoxyacetal, adipin- und sebacinsaures Polyhexamethylen, terephthalsaures Polyaethylen und Polyvinylpyrrolidon. Die Wasser-Adsorption durch die Polyester ist so gering, daß man annehmen muß, daß sie wahrscheinlich nur durch die endständigen Gruppen erfolgt. Beim Polyvinylpyrrolidon hingegen erfolgt eine so starke Aufnahme an Wasser, daß man jede Peptidbindung als adsorbierende Basis ansehen muß. Die Polyamide binden nur wenig Wasser. Die Polyvinylmethoxyacetale hingegen nehmen wieder so viel Wasser auf, daß der für hohe Dampfdrucke erwartete Betrag weit überschritten wird; es wird festgestellt, daß bei höheren relativen Feuchtigkeiten mehr zur Wasseraufnahme geeignete Stellen im Molekül frei werden.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

## VIII. Faden- und Folienforschung

### *b) Faser- und Fadenzustand*

Kast, W.-Dormagen, **Röntgenstrukturuntersuchungen an Zellulosefasern II.** (Melliand Textilber. **32**, 361, 1951). (2½ S.).

Die Fortsetzung der Überschau behandelt den Zusammenhang von Verstreckung und Orientierung.

L. Hock (Marburg/L.)

Kratky, O. und E. Schauenstein-Graz, **Die Ultraviolettabsorption von Faserproteinen.** (Z. Naturforsch. **5b**, 281, 1950). (7 S.).

Der zusammenfassende Bericht über Messungen an Seidenfibroin, Aktomyosin und Kollagen stellt neben einem Hinweis auf Ultrarot-Befunde heraus, daß eine zusätzliche Absorption vorhanden ist oder hervorgerufen werden kann, die mit der Wirtzschen Ansicht vom Einschnappen der H-Brücken zwischen benachbarten Peptidketten in Beziehung gesetzt und nomenklatorisch durch Schauensteins Peptenolgruppe bezeichnet wird.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Katz, S. M., E. T. Kubu und J. H. Wakelin-Princeton, N. J., **Die Modifizierung des chemischen Angriffs an polymeren Materialien durch die Diffusion.** (Text. Res. J. **20**, 754, 1950). (6 S.).

Es wird die Auswirkung der Diffusion chemischer Agenzien in Fasern auf den Reaktionsablauf sowie auf die Abnahme der Spannung in der Faser mathematisch behandelt, und es werden entsprechende Gleichungen abgeleitet. Vorausgesetzt wird eine zylindrische Faser (Besselfunktionen), ein verhältnismäßig rasch verlaufender Diffusionsvorgang (Diffusion rascher als chemischer Umsatz) und gleichbleibende Konzentration der Reagenzien im Außenraum sowie an der Faseroberfläche, ferner ein linearer Zusammenhang zwischen Spannung (bei konstanter Faserlängung) und Umsatz. Das gleiche Problem ist bei Reese und Eyring (Text. Res. J. **20**, 743, 1950) etwas vereinfacht mit beschränkterer Gültigkeit der abgeleiteten Formeln behandelt.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Dalla Valle, J. M., C. Orr jr. und R. R. Cornwall-Atlanta, **Einschränkungen der Bestimmung des Faserdurchmessers nach der Arealometer-Methode.** (Text. Res. J. **20**, 676, 1950). (6½ S.).

Die Bestimmung des Faserquerschnitts (bzw. der spez. Oberfläche) bei Stapelfaser aus der Luft-Durchlässigkeit von Faserpreßlingen mittels der Gleichung von Lea und Nurse ergibt systematische Fehler. — Neue Versuche mit Metallpulvern sowie mit Fasern zeigen, daß für jede Faserart eine spezielle Abhängigkeit des Meßergebnisses vom nicht ausgefüllten Raum besteht, für deren bessere Erfassung Formeln vorgeschlagen werden.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Wilson, M. W.-Akron, Ohio, **Kompressionsermüdung von Reifencord.** (Text. Res. J. **21**, 47, 1951). (7 S.).

Beschreibung eines einfachen Gerätes zur Verfolgung der Kompressionsermüdung des Reifencords (Karkasse). Ein Cord ist in einen länglichen Kautschukquader eingebettet, dessen beide Enden auf dem Umfang zweier Scheiben befestigt sind, deren Achsen schwach geneigt werden können. Beim Drehen der Scheiben erfolgt die charakteristische Beanspruchung des Cords. (Ein ähnliches Gerät ist in Deutschland schon seit längerer Zeit in Gebrauch. Der Ref.). Die Beschädigungen des Cords bei verschiedenen Winkeln der Achsen, bei Verwendung verschiedener Harzpräparationen, verschiedenartiger Anwendung solcher Präparationen (im gespannten oder ungespannten Zustand) usw. werden verglichen und geben Anhaltspunkte für die praktische Eignung.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

### *c) Folienzustand (Papier)*

Scheiber, J.-Oberstdorf. **Über thermisch beeinflußte Ölverfilmungen.** (Metalloberfläche **A 5**, 54, 1951) (3 S.).

Werden fette Öle unter Wärmeeinfluß getrocknet, so bedingt das Beschleunigungen. Auf Grund der dreifachen Konjugationen der Doppelbindungen erfolgen im Falle des Holzöls die Verknüpfungen der Moleküle unter katalytischer Beeinflussung durch Sauerstoff und unter Anpassung der Trocknungszeiten an die Temperaturregel. Ähnlich verhalten sich die Rizinenöle und die „konjugierten Leinöle". Das Leinöl dagegen verhält sich abweichend. Die Vorstellung von der brückenbildenden Rolle des Sauerstoffs kann nicht aufrecht erhalten werden. Vielmehr muß eine Sauerstoffaufnahme unter Hydroperoxydbildung und gleichzeitiger Verlagerung und Konjugierung der Doppelbindungen angenommen werden, wodurch erst eine Adduktbildung möglich wird. Auf Grund dieser Erklärungen läßt sich das Verhalten des Leinöls bei Temperatureinfluß, der zur Bildung hart-elastischer, haftfester Filme führt, verstehen. F. Peters (Hagen)

Suran, J. J.-New York, **Elektrische Kontrolle der Porosität.** (Modern Plastics, **1951**, 97) (3 S.).

Der Verfasser beschreibt ein Verfahren zur Herstellung poröser Kunststoffolien oder Papiere (z. B. für die Bekleidungs- oder Verpackungsindustrie) mit bestimmter Porengröße und -zahl auf elektrischem Wege mittels Funkenentladungen („electroventing"). Dabei wird bei PVC-Folien die Festigkeit vermindert, während diese bei kaschierten Papieren praktisch unverändert bleibt. Der Durchmesser der Poren wird durch die elektrische Spannung und die Porenzahl durch die Geschwindigkeit der Fortbewegung der Folie in der Apparatur kontrolliert und automatisch gesteuert.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

### *d) Textilveredlung und Färberei*

Waters, E.-Manchester, **Die Färbung von Terylenfasern.** (J. Soc. Dyers Col. **66**, 609, 1950). (8 Seiten).

Terylenfasern stehen bezüglich Anfärbbarkeit etwa zwischen Azetat- und Nylonfasern. Doppelbrechung und Quellbarkeit sprechen zwar für gewisse Unterschiede zwischen Fasermantel und Faserkern, ein Einfluß dieser Unterschiede auf die Anfärbung konnte aber nicht ermittelt werden. Bei der Verfolgung der Farbstoffdiffusion mittels nachträglich angefertigter Schnitte zeigte sich langsames Eindringen unter Befolgung der Hillschen Gleichung (Proc. Roy. Soc. **B 104**, 39, 1928), und im Endzustand waren keine Intensitätsunterschiede feststellbar. Bei der Anfärbung dünner Faserschnitte erfolgte ebenfalls gleichmäßige Anfärbung. Auch nach Ablösung der äußeren Schichten der Faser mittels Alkali ergab sich kein neuartiger Effekt. Beim Versuch, das Eindringen der Farbstoffe durch „Schlepper" zu beschleunigen, zeigte sich, daß außer der quellungsfördernden Wirkung noch andere Umstände bedeutsam waren: Stoffe mit ionisierbaren Gruppen waren unwirksam und sehr hohe und sehr niedrige Molgewichte ungünstig. Die Erzeugung von Azofarbstoffen in der Faser selbst war besonders günstig.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Blow, C. M.-London, **Die charakteristischen Eigenschaften von Positex, einem für Textilzurichtung modifizierten Naturkautschuk-Latex.** (Rubber Age **34**, 319, 1950). (3 S.).

Einleitend werden die Anwendungsgebiete und Vorteile dieser Latexart geschildert. Positex umkleidet die einzelne Textilfaser, nicht wie die bisher üblichen Imprägniermittel ganze Verbände derselben wie Garne, Gewebe usw. Die so hergestellten Gewebe behalten ihre textilen Eigenschaften wie Luftdurchlässigkeit etc. bei. Es können aber durch diese Behandlung besondere Effekte an wenig gedrehten Gespinsten erzielt werden, wie höhere Völligkeit bei normaler Festigkeit u. a. m. Auch höhere Scheuerfestigkeiten und damit höherer Gebrauchswert sind durch Positex-Behandlung erzielbar. Die danach gegebene Erklärung führt, ohne die genauen Details der Zusammensetzung des patentrechtlich geschützten „Positex" bekanntzugeben, an, daß das Aufziehen der Latexteilchen auf der Faser ähnlich wie bei substantiven Farbstoffen durch eine der Faser entgegengesetzte Ladung der Latexteilchen erreicht wird. Dies wird durch Mikrophotos belegt. Über die Art der Ladungsvermittlung an die Latexteilchen wird mitgeteilt, daß für saures und alkalisches Medium je 2 verschiedene Verfahren gangbar sind, um die entgegengesetzte Ladung zur Textilfaser sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung zu erreichen. Dies geschieht durch Anwendung von Eiweiß- oder Kationen- bzw. Anionenseifen als Stabilisatoren. Über das Verhalten von Mischgeweben und über das Verhalten der mit Positex behandelten Gewebe beim Waschen wird nichts mitgeteilt.

E. Höß (Aachen)

Reumuth, H. und G. Stingl-Witten, **Verseifung, (Selbst- und Fremd-) Emulsionierung und die Dispergierung von menschlichem Hautfett im Ablauf erfaßt.** (Wäschereitechnik und -chemie. J. **4**, Nr. 1, 33, 1951). (4 S.).

Je eine Mikrophotoserie zeigt in instruktiver Weise den zeitlichen Ablauf des Verseifungsvorganges, der Emulsionierung und der Dispergierung von menschlichem Körperfett durch Seife und industrielle Waschalkalien unter möglichst realen Bedingungen.

K. Jaeckel (Marburg/L.)

Fröhlich, H. G., **Überblick über die Theorie des Färbens von Wolle mit sauren und substantiven Farbstoffen.** (Melliand Textilber. **32**, 307, 1951.) (3,5 S.).

Von der ältesten Anschauung (Ionenaustausch, „elektr. Theorie") kam man zur Theorie der chemischen Säurebindung: Salzbildung zwischen Protein und Farbstoffsäure (100 g Wolle/0,84 val Säure). Über den Verlauf des Färbevorganges war nichts Näheres bekannt. Erst die Anwendung der Theorie von F. G. Donnan über Membrangleichgewichte hat zu einer Klärung der Vorgänge geführt (E. Elöd). Zuerst tritt Salzbildung ein zwischen Protein und der farblosen Säure. Die sich dabei einstellenden Membrangleichgewichte bewirken eine ungleichmäßige Verteilung der Ionen, also auch der Anionen der Farbstoffsäure, und beeinflussen deren Aufnahme insofern, als sie sich zwischen Protein und Färbeflotte so verteilen müssen wie die Anionen der farblosen Säuren. Im Sinne des Donnanschen Gesetzes werden diese letzteren aber im Lauf des Färbevorganges durch die Anionen der Farbstoffsäure verdrängt. K. Brass (Prag, dzt. Lindau)

Fowler, J. A., A. G. H. Michie und T. Vickerstaff, **Das Färben der Baumwolle mit Küpenfarbstoffen.** (Melliand Textilber. **32,** 296, 1951). (6 S.).

Verff. kommen auf Grund ihrer Versuche mit 3 Anthrachinon-Küpenfarbstoffen zu dem Schluß, daß das Färben mit Leukoküpenfarbstoffen thermodynamisch in der gleichen Weise behandelt werden kann wie das Färben mit direkt ziehenden Farbstoffen. Trotz dieser Übereinstimmung ist der Mechanismus nicht der gleiche. Die Färbung mit Küpenfarbstoffen erfolgt über die Adsorption geladener Farbstoffanionen. Die Verteilung der Na-Ionen zwischen Faser und Küpe entspricht den Gesetzen der Membrangleichgewichte. Der Unterschied im färberischen Verhalten dieser beiden Arten von Farbstoffen scheint in dem hohen Elektrolytgehalt der Küpen zu beruhen. — Die Fortsetzung dieser Untersuchungen, die mich so lange beschäftigt haben, ist sehr zu begrüßen.

K. Brass (Prag, dzt. Lindau)

## IX. Biologie und Physiologie

### *a) Pflanzen- und Tierstoffe und -Strukturen*

Tasaki, I. und N. Kamiya-Tokio, **Elektrische Reaktion von Schleimpilzen auf mechanische und elektrische Reize.** (Protoplasma **39,** 333, 1950). (11 S.).

Die elektr. Reizbeantwortung des Myxomyzetenplasmas gehorcht nicht dem Alles-oder Nichts-Gesetz. Ein auswärts durch die Oberfläche fließender Strom ist wirkungsvoller als der entgegengesetzte; die Beziehung von Dauer und Stärke folgt der Weißschen Formel für den Schwellenwert $v = b(1 + h/RC)$, worin b 8,2 V und die Chronaxie h 1 Millisek. ist und RC für die Verfallskonstante steht. Begleitet ist die Erscheinung von völlig parallel erfolgender Impedanz (Selbstinduktionswiderstand). Eine Deutung wird noch zurückgestellt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Biebl, R.-Wien, **Zellphysiologische Untersuchungen an Gemüsepflanzen.** (Biol. Gener. **19,** 236, 1950). (8 S.).

Bei der Resistenz der Oberhaut von Blattstielen gegen Spurenelemente schädigt $ZnSO_4$ am stärksten (letal meist schon 0,001%), B erst in 1% Lösung; sehr ungleich verhalten sich die Pflanzen gegen $MnSO_4$. Die Letalkonzentrationen drücken wohl konstitutionelle, nicht ökologische Resistenzen aus; bei übereinstimmender Resistenz gegen ein Spurenelement können Permeabilität und Vitalfärbbarkeit sehr unterschiedlich sein.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wilson, W. L. - jetzt Burlington/Vermont (USA), **Die Wirkung von Röntgenstrahlen auf Veränderungen der Plasmaviskosität während der Mitose.** (Protoplasma **39,** 305, 1950). (13 S.).

Unbefruchtete Eizellen (Arbacia, Chaetopterus) werden von der Strahlung nicht beeinflußt, bestrahlte nach Befruchten mit normalem Sperma und umgekehrt ebenso wie bestrahlte nach Befruchten mit bestrahltem Sperma ergeben untereinander ähnliche Viskositätsverschiebungen vor der ersten Teilung nach Befruchten (gemessen an Beeinflußbarkeit beim Zentrifugieren). Die fortdauernde Viskositätserhöhung (mitotische Gelbildung) bis zu 15 min. nach Befruchtung wird auf Zerstörung einer heparinähnlichen Substanz durch die Strahlung zurückgeführt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

### *b) Medizin, Chemie (einschließlich Hygiene)*

Jung, F.-Berlin, **Über die Saponinhämolyse II.** (Arch. exper. Path. u. Pharmak. **210,** 328, 1950). (8 S.).

Bei quantitativer Untersuchung von Digitoninresistenz und -bindungsvermögen bzw. Cholesteringehalt und Geschwindigkeit der Digitoninhämolyse für verschiedene Tierarten zeigt sich, daß die bekannten Resistenzreihen von DJ Rywosch sich vor allem aus der wechselnden Zellenzahl in volumgleichen Proben ergeben, aber auch in der damaligen Versuchsanordnung und jener bei E. Ponder (1948) durch die sehr großen Unterschiede in der Hämolysegeschwindigkeit bedingt sind. Der Cholesteringehalt pro Zelle entspricht ziemlich genau der Zelloberfläche und beeinflußt die Digitoninresistenz nicht, woraus sich der Cholesterinabfall bei Hunger unter gleichzeitiger Erhaltung der Saponinresistenz gut erklärt. Zur Lyse einer Zelle genügt eben die Reaktion eines Bruchteils von Cholesterin mit dem Digitonin.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

## X. Nahrungsmittel (einschließlich Gärungserzeugnisse)

Lombard, R., **Das Unverseifbare der Fettkörper.** (Oléagineux **6,** 195, 1951). (8 S.). **II. 6,** 268, 1951). (7 S.).

Einleitend definiert Verf. den Begriff des Unverseifbaren der Fettkörper nach bestimmten Eigenschaften. In Naturstoffen sind 6 Körperklassen von Unverseifbarem zu unterscheiden. Es sind dies: 1. höhere Fettalkohole, 2. Sterine, 3. Triterpenalkohole, 4. Fettlösliche Vitamine (A, D, E, K), 5. Karotinoide 6. Kohlenwasserstoffe (andere als Karotine). Im 1. Teil der Arbeit werden Beispiele und Formeln für obige Gruppen gegeben. Ferner werden die Analysenmethoden wie Chromatographie, Molekulardestillation und Spektralanalyse sowie einzelne chemische Reaktionen eingehend geschildert, um die unverseifbaren Bestandteile obiger Körperklassen im einzelnen zu erkennen. In 2 weiteren Arbeiten sollen die Einzelbestandteile und ihre praktischen Bestimmungsmethoden besprochen werden.

Im 2. Teil der Arbeit bespricht Verf. die Chemie der unverseifbaren Bestandteile von Fetten. Die wichtigsten höheren Fettalkohole sind der Zetyl- und Zerylalkohol. Von den Sterinen wird zuerst der Grundkörper Cyclopentanophenantren, dann Cholesterin, Stigmasterin, Ergosterin, Dehydrocholesterin und der Übergang zu den isomeren Vitaminen $D_2$ und $D_3$ beschrieben. Von den Triterpenalkoholen werden Lanosterin, Agnosterin, Dihydrolanosterin und Dihydroagnosterin erwähnt, deren Struktur aber noch nicht geklärt ist. Die Chemie der fettlöslichen Vitamine A, D, E und K, deren Vorkommen, Eigenschaften, Synthesen werden anschließend erörtert. Im nächsten Abschnitt werden die Karotinoide, besonders $\beta$-Karotin und Luteol sowie der Übergang zum Vitamin A beschrieben. Von anderen Kohlenwasserstoffen werden u. a. aus der menschlichen Leber $C_{45}H_{46}$ „hépène" und $C_{30}H_{50}$ Squalen aus Fischlebern erwähnt.

B. Roßmann (Wiesbaden)

## XI. Agrikulturchemie und Schädlingsbekämpfung

Dupon, H. F., **Bibliographie.** (Rev. inter. indagr. **11,** 1949).

Auf über 110 Seiten ist eine Bibliographie des die gesamte Agrikultur umfassenden internationalen Schrifttums unter Anfügung von rund 570 Referaten niedergelegt.

L. Hock (Marburg/L.)

## XII. Gerberei (einschließlich Kunstleder)

Schachowskoy, Th., **Betrachtungen über die Vorgänge beim mineralischen Gerben.** (Melliand Textilber. **32,** 302, 1951). (6 S.).

Überblick über die im Institut von Prof. Elöd ausgeführten Arbeiten, insbesondere betreffend die Chromgerbung sowie die Einwirkung anderer Metallverbindungen (Kobaltkomplexe, Aluminium-, Eisen-, Thorium-, Cer-, Uran-, Zinn-, Zirkon-, Titanverbindungen) sowie über Modellversuche an Gelatine und Analogien im Verhalten der mit Zinnverbindungen erschwerten Seide. In letzterer liegt infolge röntgenographischer Untersuchungen $Sn(OH)_4$ als solches frei in der Faser vor; die Einlagerung kann vorwiegend peripher erfolgen oder gleichmäßig über den Faserquerschnitt hinweg. Die Aufnahme des Chroms im Leder ist von sorgfältiger vorhergehender Neutralisierung entscheidend abhängig. Durch die Untersuchung der Lichtabsorptionskurven der gerbenden Chromverbindungen in den verschiedenen Phasen des Gerbungsvorgangs sowie reaktionskinetische Untersuchungen besonders an den Systemen Chrom-Gelatine, Chrom-Glykokoll und Chrom-Tripeptid wurde die Art der Wechselwirkung zwischen Chrom und Gelatine näher charakterisiert. Verf. weist auf die mögliche Bedeutung der OH-Gruppen des Prolins besonders hin. Die maximale „Gerbungswirkung" liegt stets in der Nähe des Fällungs-pH-Wertes der Hydroxyde des entsprechenden Metalles. Alternierende Entgerbung mittels Ca $(OH)_2$ und HCl zeigt, daß ein Teil des Chroms (0,2 bis 0,3%) hartnäckig zurückgehalten wird. Auf Analogien zwischen der Gerbung und der Einwirkung von Palatinechtfarbstoffen auf Wolle und der Erhöhung der Haftfestigkeit von Überzügen auf Textilien durch das Chrom-Methacrylat-dichlorid wird hingewiesen.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

## XIII. Wasser und Abwasser

Sherratt, G., **Praktische Erfahrungen bei der Klärung von getrübten Wasseroberflächen mit Hilfe von Silica-Gel.** (J. Soc. Chem. Ind. **68,** 158, 1949). (3½ S.).

Beschrieben werden einige Verfahren zur Herstellung und zum Gebrauch von aktiviertem Silica-Gel zur Unterstützung von Aluminiumsulfat bei der Klärung von getrübten Wässern. Es wird gezeigt, daß bei der Übertragung vom Laboratoriumsmaßstab auf technische Anwendung gewisse Gesichtspunkte für eine erfolgreiche Anwendung beachtet werden müssen. Die zweckmäßigen Beimengungen von Silica-Gel zu Aluminiumsulfat und die grundsätzlichen Arbeitsverfahren werden besprochen. Auf einige Vorteile bei der Anwendung dieses Systems wird kurz hingewiesen.

F. Peters (Hagen)

## XIV. Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Kerstan, W.-Frankfurt/M., **Reaktionen zwischen Stahlblech und Grundemail.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **29,** 393, 1950) (17 S.).

Durch Reaktionen, die zwischen Stahlblech und Grundemail während des Aufbrennens eintreten können, entwickeln sich Gase ($H_2$, $H_2O$, CO, $CO_2$, $N_2$), die zu Emailfehlern führen. Verf. findet, daß, wenn man dem Grundemail bestimmte Zusätze organischer oder auch anorganischer Art macht, die geneigt sind, das Grundemail bis zu seinem Fertigbrand in mikroporösem Zustand zu erhalten, die Gasblasen Gelegenheit haben, nahezu restlos zu entweichen, so daß es nicht zur Bildung von Blasen, Kratern usw. kommen kann. Bei dieser Arbeitsweise wird versucht, den Fehlerquellen nicht, wie meist bisher, von der emailtechnischen Seite her zu Leibe zu gehen, sondern von der Seite des Schlickerzustandes aus. Benetzungsfähigkeit (Oberflächenspannung), Viskosität, aber auch das Lösungsvermögen des Schlickers für Fe-Verbindungen spielen also eine überragende, aber bisher zu wenig beachtete Rolle.

E. Gruner (Mettlach/Saar).

Schumann, Th.-Heisterstolz, **Behelfsmäßige Bestimmung der Viskosität und der Thixotropie von Tonschlickern.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **29,** 369, 1950). (6½ S.).

Bevor die thixotrope Ansteifung eines Tonschlickers gemessen wird, bestimmt Verf. zunächst den Flüssigkeitsgrad, indem einige Tropfen des Schlickers auf eine im Winkel von 60° stehende, mit Ochsengalle präparierte Spiegelglasscheibe getropft werden und die vom ablaufenden Tropfen zurückgelegte Wegstrecke gemessen wird. Die thixotrope Ansteifung wird dann mittels eines einfachen Fallviskosimeters ermittelt, bei dem ein Al-Stäbchen aus einem Führungsröhrchen in den in einer Glasröhre befindlichen Schlicker einsinkt. Die zeitliche Verfolgung der Ansteifung wird so erreicht, daß mehrere dieser einfachen Apparate nebeneinander stehen, so daß der Fall des Al-Stäbchens zu jeder beliebigen Zeit ausgelöst werden kann.

E. Gruner (Mettlach/Saar).

Stanworth, J. E.-Rugby, **Physikalische Eigenschaften und Struktur von Gläsern.** (Glastechn. Ber. **23,** 297, 1950). (8 S.).

Verf. untersucht unter Heranziehung der bekanntesten Kriterien die Glasbildung bei Oxyden, Sulfiden und Halogeniden. Die Bindungsart (kovalenter Anteil) ist kein sicherer Anhaltspunkt. Die Smekalsche Hypothese der Mischbindung hat ihre Grenzen: kovalenter Anteil im $BeF_2$ (leichte Glasbildung) nur 10%, im BeO (keine Glasbildung) 18%. An den Beispielen des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der Dichte von Gläsern zeigt sich die Fruchtbarkeit der Entwicklung von Zusammenhängen zwischen Struktur und physikalischen Eigenschaften.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Tyler, P. M., **Spezielle Methoden zur Nutzbarmachung von Glassand.** (Mining Engineer. **187,** 1139, 1950). (4 S.).

Unter Berücksichtigung verschiedener Verunreinigungen, besonders des Eisens, werden hier Methoden besprochen, die heute zuweilen auch unter Einschluß wirtschaftlicher Erwägungen zu rechtfertigen sind.

G. Haase (Frankfurt/M.)

## XV. Metallforschung (einschließlich Sintermetalle)

Whitton, W. I., **Die Korrosion von Eisen unter einem dünnen Film neutraler Salzlösung.** (Trans. Farad. Soc. **46**, 927, 1950). (12 S.).

In einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre werden Eisen- und Stahlproben bei Zimmertemperatur einmal in der Stunde mit verschieden konzentrierten NaCl-Lösungen benetzt und die Korrosion durch den Sauerstoffverbrauch volumetrisch verfolgt. Der Angriff erfolgt ausschließlich durch den Sauerstoff, Wasserstoffentwicklung tritt nicht auf. Die natürliche, korrosionshemmende Oxydhaut kann durch Vorbehandlung in 2 n-HCl bei 75° während 10 Minuten entfernt werden. Bei Sauerstoffpartialdrucken über 120 mm ist die Korrosionsgeschwindigkeit praktisch unabhängig vom Sauerstoffdruck; in Abhängigkeit von der Konzentration der Salzlösung zeigte sie ein Maximum bei ca. 1 n. Von den untersuchten Eisensorten wurde die kohlenstoffreichste am schnellsten, die kohlenstoffärmste am langsamsten angegriffen.

K. Neumann (Gießen)

Fischer, H., H. Matschke und F. Pawlek-Berlin-Charlottenburg, **Zusammenhänge zwischen Form und Abscheidungsbedingungen elektrolytisch gewachsener Metallkristalle. V. Einfluß von Gestalt und Orientierung der Substratkristalle auf die Reproduktion der Unterlage.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **54**, 477, 1950). (9 S.).

Die Reproduktion (Nachbildung der Form, Orientierung und interkristalline Struktur der Substratkristalle) erreicht eine um so größere Ausdehnung, je besser die Korngrößen von Unterlage- und Aufwachskristall übereinstimmen. Die Orientierung der Unterlage scheint von geringerem Einfluß zu sein.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Dawihl, W., **Über die Vorgänge bei der Sinterung von Metallpulvern.** (Schweiz. Arch. **17**, 91, 1951). (5 S.).

Zur Untersuchung der Vorgänge bei der Sinterung von Metallpulvern unternommene Widerstandsmessungen ergaben im Gebiet der Temperatur $\alpha = 0{,}5$ eine plötzliche Widerstandsverringerung und führen zu dem Schluß, daß sich oberhalb dieser Grenze eine neue Korngrenze bildet und daß damit Sinterung eintritt. Zu ähnlichen Ergebnissen führten Verschweißversuche mit polierten Metallwürfeln. Eine Reihe von Beobachtungen rechtfertigt die Annahme, daß sich bei der Sinterung zweier metallischer Oberflächen unter bestimmten Bedingungen eine Zwischenschicht ausbildet, die eine höhere Festigkeit besitzt als die zu verschweißenden Metalle. Ihre Ausbildung hängt von Fremdsubstanzen und von der Pulverkörnung ab.

F. Peters (Hagen)

Springer, R., **Rostschutzverfahren und Rostschutzmittel im Spiegel des Fach- und Patentschrifttums.** (Metalloberfläche **A 5**, 22, 43, 1951). (9½ S.).

Umfangreiche Zusammenstellung des Patentschrifttums über die Passivierung mit Chromsäure oder Chromatlösungen, die Passivierung mit Nitrit- und Nitratlösungen, Passivierungszusätze für Flüssigkeiten, Rostschutzmittel auf der Grundlage von Phosphorsäure, öl- und fetthaltige Rostschutzmittel mit Ausnahme der Farben und Lacke, Rostschutzbehandlung mit organischen Säuren, Rostschutzanstriche sowie Rostschutzmittel und Arbeitsweisen verschiedener Art. 112 Schrifttums- und Patent-Nachweise.

F. Peters (Hagen)

Schrader, A.-Düsseldorf, **Elektronenoptische Gefügeuntersuchung von streifigem Perlit und von perlitischem Gefüge in einem Chrom-Magnetstahl.** (Optik, **7**, 219, 1950). (18 S.).

Nach den angestellten Betrachtungen werden die Karbidlamellen bei grobstreifigem oder -körnigem Perlit durch das Ätzen höchstens an den Kanten angegriffen, bei fein ausgebildetem auch die Lamellen, so daß der Höhenunterschied zwischen Ferrit und Karbid geringer wird. Die elektronenoptische Untersuchung des Umwandlungsgefüges ergibt wesentlich mehr Details als der lichtmikroskopisch untersuchte Schliff und für beide gute Übereinstimmung.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

R. C. Parker und E. J. N Whittaker-Stockport, England, **Friktion und mechanische Eigenschaften von Pulvern, bei denen synthetische Harze als Bindemittel dienen.** (Proc. Phys. Soc. **64**, 1951). (3½ S.).

Es wurde der Friktionskoeffizient bei Materialien, die aus mineralischen Pulvern und Kunstharzen als Bindemittel bestanden, unter jeweiliger Änderung der Korngröße der Pulver untersucht. Es wurde zunächst eine Beziehung zwischen dem Friktionskoeffizienten und der Härte der Mineralpulver (diese ausgedrückt in Graden nach der Mohs'schen Skala) festgestellt; deutliche Wechselbeziehungen ergaben sich auch zwischen Druckfestigkeit, Durchbiegefestigkeit und dem reziproken Wert des Partikelchen-Durchmessers der meisten Pulvermaterialien.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

v. Zeerleder, A., **Über Sintern von Aluminium-Legierungen,** (Z. Metallkunde **41**, 228, 1950). (3 S.).

Aus Aluminiumschuppen, deren Dicke unter 1 $\mu$ lag, während die beiden anderen Dimensionen bis 100 $\mu$ betrugen, wurde durch Kaltpressen, Warmsintern und Nachpressen mit anschließendem Strangpressen ein neuer Werkstoff SAP hergestellt, dessen Festigkeit derjenigen ausgehärteter Al-Legierungen gleicht. Die hohe Zugfestigkeit erklärt sich aus der geringen Größe der Pulverteilchen und der Verhinderung des Kristallwachstums bei der Warmverarbeitung infolge dünner Oxydhäutchen. Auch beim Glühen tritt keine Rekristallisation ein. Ein Zusatz von Fremdmetallpulvern ruft nur eine geringe Festigkeitssteigerung durch nachträgliche Ausscheidungshärtung hervor. Dies läßt sich nach der Gitterlücken-Aushärtungstheorie von Rohner erklären.

F. Peters (Hagen)

Hoffmann, G.-Hamburg, **Oberflächenschutz von Leichtmetall durch organische Filmbildner.** (Metalloberfläche A 5, 61, 1951). (1½ S.).

Kurze Darstellung der für den Oberflächenschutz von Leichtmetall durch organische Filmbildner maßgeblichen Faktoren.

F. Peters (Hagen)

Wassiljew, L. I., **Zur Frage der Entfestigung von Metallen.** (Shurn. technitscheskoi fisiki **20,** Nr 5, 619, 1950). (russ.)

Aus Reckversuchen an bei 100° 20 Minuten ausgeglühten Sn-Stäben ergibt sich für den Erholungskoeffizienten ein mit steigender Deformationsspannung und steigendem Deformationsgrad zuerst rasch, dann immer langsamer verlaufender Anstieg. Bei der Streckung bis zu demselben Deformationsgrad liegen die Kurven für die größeren Deformationsgeschwindigkeiten höher, da hier das Verzerrungsfeld stärker ist als bei geringer Deformationsgeschwindigkeit, wo die Gitterverzerrungen infolge der Erholung teilweise aufgehoben werden. Die Relaxationskurven für die Deformation $\varepsilon = 19{,}5\%$ bei verschiedener Geschwindigkeit ($v = 0{,}18$, 1, 2,21 mm/Min.) zeigen, daß unabhängig von der Deformationsgeschwindigkeit während der Erholung die Spannung denselben Wert annimmt. Mit sinkender Anfangsspannung nimmt die Entfestigung für denselben Deformationsgrad rasch ab. Erfolgt nach der mit gleicher Geschwindigkeit bis zum gleichen Grad vorgenommenen Deformation eine unterschiedliche Entlastung, dann beginnt nach einer Relaxation von 5 Minuten die plastische Deformation bei der zweiten Reckung bei umso höheren Spannungen, je größer die Entlastung war, umso weniger ist also die Fließgrenze herabgesetzt. Wird mit derselben Geschwindigkeit bis zu verschiedenen Deformationsgraden gereckt, dann nimmt nach beendeter Deformation die Spannung zunächst rasch, dann langsamer ab. Je höher die Anfangsspannung, um so intensiver ist die Entfestigung. In allen Fällen nimmt die Spannung 35 Minuten nach dem Relaxationsbeginn noch ab. Die gegenseitige Lage der Kurven bleibt unverändert. Werden die Stäbe mit der gleichen Geschwindigkeit bis zu einem verschiedenen Grad deformiert und dann bis zur Spannung entlastet, die der Deformation des ersten Stabes entspricht, und nach 5 Minuten mit derselben Geschwindigkeit deformiert, dann nimmt die Entfestigung mit steigendem Deformationsgrad ab. Dies deckt sich mit der Annahme, daß die Entfestigung bei der Belastung eine durch die Erholung bedingte sekundäre plastische Deformation darstellt. O. Lebtag (Berlin)

Fischer, H.-Berlin-Charlottenburg, **Zusammenhänge zwischen Form und Abscheidungsbedingungen elektrolytisch gewachsener Metallkristalle. IV. Fremdstoffeinfluß bei der Entstehung von Blockstrukturen im polykristallinen Niederschlag.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **54,** 459, 1950). (19 S.).

Art und Konzentration von Inhibitoren beeinflussen in charakteristischer Weise Gestalt und Orientierung der Bauelemente der Mosaikstruktur und deren Aggregation. Aggregationstypen: 1. isolierte, feldorientierte Gebilde (Fäden, Tafeln, Prismen, usw.), 2. basis-orientierte breite Schichten, die zur Reproduktion der Kristalle der Unterlage befähigt sind, 3. feldorientierte Blöckchen mit begrenzter Anpassung an die Unterlage (Fasertextur), 4. regellos gelagerte, besonders kleine Bauelemente (Dispersitätsgrad wächst mit der Inhibition). Von wesentlichem Einfluß ist die Inhibitorempfindlichkeit der Metalle, die eng mit der freien Oberflächenenergie, der Schmelzwärme und dem Schmelzpunkt zusammenhängt. Reichhaltiges Anschauungsmaterial wird vorgelegt.
G. Haase (Frankfurt/M.)

## XVI. Technische Öle, Schmiermittel, Brennstoffe

Kobitzsch, R.-Heidenheim a. d. Brenz, **Reibung, Schmierung, Verschleiß.** Übersicht über die Veröffentlichungen der Jahre 1944—1948. (Erdöl und Kohle **4,** 9, 1951). (8 S.).

Inhalt: a) Reibung, b) Oberflächenüberzüge zur Verminderung von Reibung und Verschleiß, c) Schmierung, d) Lagerfragen, e) Verschleiß. — Mit 72 Literaturhinweisen. —
L. Hock (Marburg/L.)

## XVII. Laboratoriumsverfahren

### *a) Methoden und Geräte*

Hartmann, F. und G. Schumacher-Göttingen, **Untersuchungen über systematische und biologische Schwankung bei elektrophoretischen Untersuchungen an Serumeiweißkörpern.** (Z. Naturforsch. **5b,** 361, 1950). (7 S.).

Methodische Erfahrungen mit der Antweilerschen Apparatur (s. Kolloid-Z. **117,** 110, 1950), Untersuchung systematischer Fehler bei Mehrfachbestimmungen, Einflüssen des Ionenmilieus auf den Brechungsindex, der Puffergradienten und der Verdünnung, sowie biologischer Schwankungen des Tagesrhythmus und der Fettbelastung. Normalwerte für Albumine 63,6, $\alpha$-Globuline 11,8, $\beta$-Globuline 13,1 und $\gamma$-Globuline 11,5.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Drawert, H.-Jena, **Das Sulfonamid Prontosil solubile als Vitalfarbstoff.** (Protoplasma **39,** 688, 1951). (5 S.).

Der nicht-lipoidlösliche Säurefarbstoff, wie er nach den Versuchen zu charakterisieren ist, verhält sich gegen Modelle und lebende Zellen wie die Sulfosäurefarbstoffe und ist daher entgegen Bauch (Pharmazie **4,** 1, 1949) trotz Ungiftigkeit für Vitalfärbungen nur beschränkt brauchbar. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Günther, F.-Freiburg/Sa., **Über die Meßgenauigkeit bei röntgenographischen Feinstrukturuntersuchungen.** (Technik **6,** 143, 1951) ($3\frac{1}{2}$ S.).

Die nach verschiedenen röntgenographischen Präzisionsverfahren erzielten Meßergebnisse werden einander gegenübergestellt und die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung erörtert. Auf Grund statistischer Betrachtungen wird die Intensitätsverteilung im Debye-Scherrer-Ring durch Überlagerung der Reflexe einzelner interferierender Kristallchen abgeleitet und die Meßgenauigkeit für den Fall des völlig parallelen Primärstrahlbündels abgeschätzt.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Segeletz, R.-Braunschweig, **Über ein neues Gerät zur Messung optischer Spannungen für den Gebrauch in der Industrie.** (Glastechn. Ber. **23,** 253, 1950). (2 S.).

Bei diesem in der Physikalisch-Technischen Anstalt entwickelten Gerät wird wie gewöhnlich die Größe der in den Proben vorhandenen Doppelbrechung als Maß der Spannung benutzt. Größere Genauigkeit als die der üblichen technischen Spannungsprüfer. Die Messung ist auch dort möglich, wo die Oberflächenbeschaffenheit der Proben die Anwendung der gebräuchlichen Präzisionskompensatoren nicht gestattet.
G. Haase (Frankfurt/M.)

Auerswald, W., und H. Bornschem-Wien, **Elektrophoretische Untersuchungen zur Frage der Ultraschallwirkung auf Serumproteine bei tiefen Temperaturen.** (Naturwiss. **37**, 524, 1950). (2 S.).

Bei intensiver Kühlung konnte mit Tiselius-Apparatur und Vorbehandlung mit Wechselschall von 800 kHz und 4 W keine Veränderung elektrophoretisch trennbarer Fraktionen erhalten werden. Die additive thermische Komponente biologischer Ultraschallwirkung soll nun durch stufenweise Erwärmung des Serums gegen das Denaturierungsprodukt gefunden werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

König, H.-Göttingen, **Schlierenoptik im Elektronenmikroskop.** (Naturwiss. **37**, 486, 1950). (5 S.).

Der Bericht zeigt, wie sich bei Übertragung auf die Elektronenoptik örtliche Gefälle im Brechungskoeffizienten, der Verteilung elektrischer und magnetischer Felder und der Neigung in Kristallen darstellen lassen. Zur Kontraststeigerung ist mit sehr kleinen Aperturen zu arbeiten, so daß die normale übermikroskopische Abbildung schon einer in der Schlierenoptik üblichen entspricht.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Jung, Fr.-Berlin-Buch, **Über die Bedeutung der Elektronenmikroskopie für Medizin und Biologie.** (Elektrotechnik **4**, 416, 1950). (6 S.).

Kritik der Methodik der Elektronenmikroskopie und durch eine Reihe von Abbildungen unterstrichene Würdigung der Bedeutung für die medizinische und biologische Forschung.

F. Peters (Hagen)

Klutke, F. und H. Woratz-Lübeck, **Über die elektrische Leitfähigkeit von Körperflüssigkeiten und Bakterienkulturen.** (Z. Naturforsch. **5 b**, 441, 1950) (2 S.).

Statt der Sedimentationsbestimmung durch Widerstandsmessung nach Schwan (Kolloid-Z. **111**, 53) werden nach der Deubnerschen Methode hochfrequente Wechselströme benutzt, deren kapazitive Übertragung durch die Gefäßwände metallische Elektroden entbehrlich machten und das als Pipette ausgebildete, gefüllte Meßgerät (Dephimeter) mit einem Kompensator äquivalent macht, dessen Verluste nur von der Leitfähigkeit der zu messenden Flüssigkeit abhängt. Mitgeteilte Ergebnisse betreffen verschiedene Bakterienstämme und zahlreiche pathologische Liquorproben.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Krug, W. und E. Lau-Berlin, **Neue Verfahren der Interferenzmikroskopie.** (Technik **6**, 122, 1951). ($6^1/_2$ S.).

Nach einer Besprechung der bisher bekannten Typen der Interferenzmikroskope — des Mikroskops von Linnik und des Interferenzmikroskops von Zeiss — wird ein neues Interferenzmikroskop beschrieben, das sich durch eine einfache Bauweise infolge Verwendung nur eines Objektives auszeichnet. Im Gegensatz zu den erstgenannten Typen, die nur eine Untersuchung spiegelnder Oberflächen gestatten, können mit dem neuen Mikroskop auch beliebige durchsichtige Objekte mikrointerferentiell betrachtet werden. Bei Auflichtbetrachtung beträgt der Abstand der Interferenzstreifen $\lambda/2$ des verwendeten Lichtes, d. h. bei $\lambda = 546$ m$\mu$ etwa 0,25 $\mu$, und Auslenkungen von etwa $^1/_{10}$ Streifenbreite können noch geschätzt oder ausgemessen werden. Bei durchfallendem Licht entstehen Niveaulinien, deren Niveauunterschied $\lambda/(n-1)$ beträgt. Für die Anwendbarkeit werden einige Beispiele gegeben.

F. Peters (Hagen)

### *b) Analyse*

Poulton, F. C. J. und L. Tarrant-Erdington-Birmingham (England), **Die Bestimmung des freien Schwefels in Vulkanisaten nach einer polarographischen Methode.** (J. appl. Chem. **1**, 29, 1951). (4 S.).

Nach einleitender Besprechung der bisher auf diesem Gebiete üblichen Bestimmungsmethoden und deren Nachteilen wurde auch der Unvollkommenheiten der von Proske zuerst veröffentlichten Methode gedacht. Es mußte ein geeigneterer Elektrolyt und eine geeignetere Versuchsanordnung entwickelt werden. Als geeignet wurde schließlich befunden, den Azetonextrakt aus 0,1 bis 0,2 g Vulkanisat mit 5 ccm Pyridin und 10 ccm absolutem Methanol in Gegenwart von 5 ccm eines Essigsäure-Natriumazetat-Puffers zu polarographieren (bei 25° C). Die dabei erhaltenen Ergebnisse zeigten gute Übereinstimmung mit den auf anderem Wege erhaltenen Ergebnissen, wenn die Gehalte nicht unter 0,1% lagen. Die dabei auftretenden geringen Abweichungen wurden von den Autoren auf die Abweichungen im Verhalten der Beimengungen unter den Versuchsbedingungen der verwendeten Standardmethoden (Salpetersäureoxydation und Kupfermethode) zurückgeführt. Die Kautschukbeimengungen und anderen Mischungsbestandteile wie Beschleuniger und Alterungsschutz störten nicht wesentlich bis auf wenige Ausnahmen, für die noch geeignetere Lösungen entwickelt werden sollen. Der Zeitaufwand für diese Bestimmungsmethode entsprach in etwa dem der bisher üblichen Methoden bei Einzelbestimmungen. Bei Serienbestimmungen ergab sich eine erhebliche Zeitersparnis.

E. Höß (Aachen)

## XVIII. Industrielle Verfahrenstechnik

Eder, Th.-Wien, **Die Trennschärfen verschiedener Schlämmethoden.** (Erzmetall **4**, 137, 1951). (5 S.).

Die Trennschärfe der ohne Zusatzwasser arbeitenden Schlämmvorrichtungen übersteigt nicht die Trennschärfe einer einfachen Bassinschlämmung und kann nur durch Hintereinanderschalten mehrerer Apparate, d. h. durch mehrstufige Schlämmung, gesteigert werden. Zur Abschätzung der Trennschärfe werden die Kennzahlen Kornstreuung $K_{20/80}$ und Fallstreuung $\varphi_{20/80}$ herangezogen, die das Verhältnis derjenigen Korngrößen bzw. der beiden Endfallgeschwindigkeiten jener Körnungen angeben, die mit 20% und 80% Wahrscheinlichkeit in die Feinfraktion gelangen. Bessere Trennschärfen können durch Schlämmungen mit Zusatzwasser erzielt werden.

F. Peters (Hagen)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Str. 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

# Die Glaselektrode und ihre Anwendungen

Von **Dr. Ludwig Kratz** (Landshut)

*XII, 377 Seiten mit 77 Abb. und 20 Tabellen (1950) — Preis brosch. DM 41,50 geb. DM 44,—*

***(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 59)***

Hauptkapitel des Buches: Einführung — Grundlagen und Methoden der pH-Messung mit der Glaselektrode — Anwendungen der Glaselektrode zur pH-Bestimmung, pH-Titration und als Bezugselektrode bei pH-Untersuchungen

*I have found this a fascinating book, full of much new information on the glass electrode, full of interesting comments regarding glass electrode in „der Amerikanischen Literatur" and regarding techniques followed „in angelsächsischen Ländern", full of details of German methods and attitudes and complete with an extensive and exhaustive bibliography. Kratz's book is a "must" for those glas electrode workers who wish to know the latest and best details of glass electrode methods and applications.*

***Journal of the American Oil Chemist's Society***

*Das Buch des bekannten Elektroden-Fachmannes und wissenschaftlichen Mitarbeiters im Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Landshut, gibt eine erschöpfende Darstellung aller Fragen, welche bei pH-Messungen mit der Glaselektrode auftreten können.*

***Z. f. Lebensmitteluntersuchung und -forschung***

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

# Kunstseide und Stapelfaser

Von Dr. **Arthur Zart** (Wuppertal)

*VIII, 177 Seiten mit 35 Abbildungen, (1950). Brosch.: DM 17,50, Ganzl.: DM 19,50*

*Dieses in der Reihe der Technischen Fortschrittsberichte erschienene Buch bringt aus der Feder eines Fachmannes alles das, was auf dem Gebiete der künstlichen Textilfaser „theoretisch oder praktisch von Bedeutung ist oder für sein Verständnis notwendig erscheint."*
*Es wird vor allem die Praktiker und Theoretiker interessieren, bringt aber auch eine anschauliche wirtschaftliche Statistik.*

***Umschau***

*Eine jahrzehntelange Praxis gestattet dem Autor, dem Leser einen gründlichen und klaren Überblick zu vermitteln über die wissenschaftlichen und technischen Grundlagen der Verfahren, die bei der Rohstoffverwertung, sowie der Faserherstellung und -verwertung zur Anwendung kommen, einschließlich ihrer großen wirtschaftlichen Erfolge.*

***Decumentation***

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

## Einbanddecken

für Kolloid-Zeitschrift

in Ganzleinen mit Prägung

für die Bände 122/123

(jeweils 2 Bände für einen Einband)

sind lieferbar

Preis DM 3,50 zuzügl. Portospesen

**Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff**

Darmstadt · Holzhofallee 35

*Gesucht:*

**Kolloid-Zeitschrift**

Bde. 16, 18, 47, 59, 81-83, 85, 86, 88, 91-95

*sowie*

**Kolloid-Beihefte** Bd. 7

*

Angebote erbeten an:

**Verlag Dr. Dietrich Steinkopff**

Darmstadt · Holzhofallee 35

## Die organischen Fluorverbindungen in ihrer Bedeutung für die Technik

Von Prof. Dr. **Günther Schiemann**

Direktor des Instituts für Technische Chemie der Universität Istanbul
a. o. Prof. an der T. H. Hannover

***(Technische Fortschrittsberichte Band 52)***

*VIII, 221 Seiten mit 8 Abbildungen, 1951, Brosch.: DM 24,—, Ganzl.: DM 26,—*

*Für den Chemiker oder Techniker, dessen Arbeiten das Gebiet organischer Fluorverbindungen berühren, wird das Buch unentbehrlich sein, da u. W. eine Zusammenfassung über dieses Material zum ersten Mal geschaffen wurde.*

***Farbe & Lack***

*Langjährige eigene Beschäftigung mit organischen Flourverbindungen und eine genaue Kenntnis, insbesondere auch der neuesten Veröffentlichungen und Patente auf diesem Gebiet, ermöglichen es dem Verfasser, eine übersichtliche Darstellung des umfangreichen Gebietes zu geben.*

***Zeitschrift für Naturforschung***

**VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT**